

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01131699.3

[43] 公开日 2002 年 8 月 7 日

[11] 公开号 CN 1362309A

[22] 申请日 2001.12.27 [21] 申请号 01131699.3

[30] 优先权

[32] 2000.12.28 [33] JP [31] 402555/2000

[32] 2001.6.19 [33] JP [31] 185464/2001

[32] 2001.6.19 [33] JP [31] 185465/2001

[32] 2001.9.20 [33] JP [31] 287587/2001

[32] 2001.10.5 [33] JP [31] 310562/2001

[71] 申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本国兵库县

[72] 发明人 山本兼司 佐藤俊树 森川恭臣

花栗孝次 高原一树

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 3 页 说明书 49 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 切削工具用硬质被膜、硬质被膜覆盖的切削工具、硬质被膜的制造方法及硬质被膜形成用靶

[57] 摘要

一种切削工具用硬质被膜,是由 $(\text{Ti}_{1-a-b-c-d}, \text{Al}_a, \text{Cr}_b, \text{Si}_c, \text{B}_d)(\text{C}_{1-e}, \text{N}_e)$ 构成的硬质被膜,其中, $0.5 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.06 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq c+d \leq 0.1$ 、 $a+b+c+d < 1$ 、 $0.5 \leq e \leq 1$ 其中, a 、 b 、 c 、 d 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比, e 表示 N 的原子比。另外,本发明还提供了用上述切削工具用硬质被膜覆盖的切削工具,该切削工具用硬质被膜的制造方法以及硬质被膜形成用靶。采用本发明能够提供可高速、高效率切削的,耐磨损性比 TiAlN 优良的切削工具用硬质被膜,用于得到这种硬质被膜的有用的制造方法,以及可以通过上述制造方法有效地得到本发明的切削工具用硬质被膜的靶。

01.12.37
权 利 要 求 书

1、一种切削工具用硬质被膜，是由 $(\text{Ti}_{1-a-b-c-d}, \text{Al}_a, \text{Cr}_b, \text{Si}_c, \text{B}_d) (\text{C}_{1-e}\text{N}_e)$
5 构成的硬质被膜，其特征在于，

$$0.5 \leq a \leq 0.8、$$

$$0.06 \leq b、$$

$$0 \leq c \leq 0.1、$$

$$0 \leq d \leq 0.1、$$

$$10 \quad 0 \leq c+d \leq 0.1、$$

$$a+b+c+d < 1、$$

$$0.5 \leq e \leq 1$$

其中，a、b、c、d 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比，e 表示 N 的
原子比。

15 2、如权利要求 1 所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，上述 c
值超过 0。

3、如权利要求 1 所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，上述 a、
b 的值为

$$0.02 \leq 1-a-b \leq 0.30、$$

$$20 \quad 0.55 \leq a \leq 0.765、$$

$$0.06 \leq b$$

或者

$$0.02 \leq 1-a-b \leq 0.175、$$

$$0.765 \leq a、$$

$$25 \quad 4(a-0.75) \leq b。$$

4、如权利要求 3 所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，上述
(c+d) 的值为 0。

5、如权利要求 1~4 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜，其特
征在于，上述 e 值为 1。

30 6、如权利要求 1~5 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜，其特

征在于，晶体结构以岩盐结构型为主体。

7、如权利要求 1~6 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，采用 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射测定的岩盐结构型的 (111) 面、(200) 面和 (220) 面的衍射线强度分别为 $I(111)$ 、 $I(200)$ 和 $I(220)$

5 时，这些数值满足下述式 (1) 和/或式 (2) 和式 (3)。

$$I(220) \leq I(111) \quad \dots (1)$$

$$I(220) \leq I(200) \quad \dots (2)$$

$$I(200)/I(111) \geq 0.1 \quad \dots (3)$$

8、如权利要求 1~7 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，使用 Cu 的 $K\alpha$ 线的 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射测定的岩盐结构型 (111) 面的衍射线的衍射角度在 $36.5 \sim 38.0^\circ$ 的范围内。

9、如权利要求 8 所述的切削工具用硬质被膜，其特征在于，上述 (111) 面的衍射线的半光谱幅值在 1° 以下。

10、一种硬质被膜覆盖的切削工具，其特征在于，用权利要求 1~9 15 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜覆盖。

11、一种切削工具用硬质被膜的制造方法，是权利要求 1~9 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜的制造方法，其特征在于，在成膜气体环境中，蒸发金属，使之离子化，促进上述金属和成膜气体的等离子化同时成膜。

20 12、如权利要求 11 所述的切削工具用硬质被膜的制造方法，其特征在于，在通过电弧放电蒸发并离子化构成靶的金属的电弧离子喷镀法中，形成与该靶的蒸发面几乎垂直，不向前方发散，平行前进的磁力线，通过该磁力线促进被处理体附近的成膜气体的等离子化，同时成膜。

25 13、如权利要求 12 所述的切削工具用硬质被膜的制造方法，其特征在于，外加于上述被处理体的偏压电位相对于接地电位为 $-50V \sim -400V$ 。

14、如权利要求 12 或 13 所述的切削工具用硬质被膜的制造方法，其特征在于，成膜时上述被处理体的温度为 300°C 以上 800°C 以下。

30 15、如权利要求 12~14 中任意一项所述的切削工具用硬质被膜的制造方法，其特征在于，成膜时反应气体的分压或总压为 0.5Pa 以上 7Pa

以下。

16、一种硬质被膜形成用靶，其特征在于，由 Ti、Al、Cr、Si 和 B 构成，并且相对密度在 95% 以上。

17、如权利要求 16 所述的硬质被膜形成用靶，其特征在于，是由
5 (Ti_{1-x-y-z-w}, Al_x, Cr_y, Si_z, B_w) 构成的靶，

$$0.5 \leq x \leq 0.8、$$

$$0.06 \leq y、$$

$$0 \leq z \leq 0.1、$$

$$0 \leq w \leq 0.1、$$

10 $0 \leq z+w \leq 0.1、$

$$x+y+z+w < 1$$

其中，x、y、z、w 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比。

18、如权利要求 16 或 17 所述的硬质被膜形成用靶，其特征在于，上述靶中存在的空孔的大小为半径小于 0.3mm。

15 19、如权利要求 16~18 中任意一项所述的硬质被膜形成用靶，其特征在于，氧的含量为 0.3 质量%以下，氢的含量为 0.05 质量%以下，且氯的含量为 0.2 质量%以下。

20 20、如权利要求 16~19 中任意一项所述的硬质被膜形成用靶，其特征在于，Cu 的含量为 0.05 质量%以下，Mg 的含量为 0.03 质量%以下。

5 切削工具用硬质被膜、硬质被膜覆盖的切削工具、
硬质被膜的制造方法及硬质被膜形成用靶

技术领域

10 本发明涉及用于提高切割刀(chip)、钻头(drill)、端铣刀(end mill)等切削工具耐磨损性的硬质被膜,通过覆盖上述硬质被膜发挥优良耐磨损性的硬质被膜覆盖切削工具,该硬质被膜的制造方法以及在这种硬质被膜的制造中作为蒸发源使用的靶。

背景技术

15 以往,为了提高以超硬合金、超耐热合金或高速工具钢为基材的切削工具的耐磨损性,涂覆TiN、TiCN或TiAlN等硬质被膜。

特别是,由于日本专利第2644710号中公开的Ti与Al的复合氮化被膜(下面记作TiAlN),显示优良的耐磨损性,因而代替由上述钛的氮化物、碳化物或碳氮化物等构成的被膜,在高速切削用或淬火钢等高硬度材料切削用的切削工具中适用。

20 但是,随着近年被切削材料的高硬度化和切削速度的高速度化,需要耐磨损性更高的被膜。

已知上述TiAlN被膜通过添加Al,使膜的硬度上升,耐磨损特性上升,但在日本专利第2644710号中,揭示了将TiAlN表现为 $(Al_x, Ti_{1-x})N$ 的场合,Al的组成比x在0.7以上,析出ZnS型的软质AlN。另外,
25 在同专利中记载了“Al量(x)超过0.75的场合,硬质被膜近似于AlN,结果导致被膜软质化,不能得到充分的硬度,容易引起侧面磨损”。而且,在同专利的图3表示了Al组成比与膜硬度的关系,由Al组成超过0.6附近硬度降低,这表明Al组成比x在0.6~0.7之间开始析出ZnS型AlN,Al的组成比增加,同时ZnS型AlN的析出增加,膜强度降低。而且,
30 在同专利中,关于耐氧化性,Al组成比x在0.56以上,氧化起始

温度变为 800℃ 以上，随着上述 x 值的增加，氧化起始温度也显示上升的倾向，在考虑硬度规定的 Al 组成比的上限 0.75 时，为 850℃。

也就是说，在 TiAlN 膜中，即使增加 Al 的组成比提高硬度，由于存在界限，不能同时提高硬度和耐氧化性，结果耐磨损性的提高也存在界限。

但是，近年，作为切削工具的使用条件要求更高速化·高效率化，为了实现这种切削工具，要求发挥更优良耐磨损性的切削工具用硬质被膜。

10 发明内容

本发明是鉴于这些情况提出的，其目的在于提供可高速·高效率切削的，耐磨损性比 TiAlN 优良的切削工具用硬质被膜，用于得到这种硬质被膜的有用的制造方法，以及可以通过上述制造方法有效地得到本发明的切削工具用硬质被膜的靶。

所谓本发明的切削工具用硬质被膜，是由 $(\text{Ti}_{1-a-b-c-d}, \text{Al}_a, \text{Cr}_b, \text{Si}_c, \text{B}_d)$ $(\text{C}_{1-e}\text{N}_e)$ 构成的硬质被膜，其要点在于， $0.5 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.06 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq c+d \leq 0.1$ 、 $a+b+c+d < 1$ 、 $0.5 \leq e \leq 1$ (a 、 b 、 c 、 d 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比， e 表示 N 的原子比。下同)， e 值为 1 的场合、 a 、 b 的值为 $0.02 \leq 1-a-b \leq 0.30$ 、 $0.55 \leq a \leq 0.765$ 、 $0.06 \leq b$ 或者 $0.02 \leq 1-a-b \leq 0.175$ 、 $0.765 \leq a$ 、 $4(a-0.75) \leq b$ 的场合为优选方式。

本发明的切削工具用硬质被膜优选其晶体结构以岩盐结构型为主的物质，另外，采用 $\theta-2\theta$ 法的 X 射线衍射测定的岩盐结构型的 (111) 面、(200) 面和 (220) 面的衍射线强度分别为 $I(111)$ 、 $I(200)$ 和 $I(220)$ 时，这些数值可以满足下述式 (1) 和/或式 (2) 和式 (3)。

$$25 \quad I(220) \leq I(111) \quad \dots (1)$$

$$I(220) \leq I(200) \quad \dots (2)$$

$$I(200)/I(111) \geq 0.1 \quad \dots (3)$$

另外，优选的条件是本发明的硬质被膜满足按照使用 Cu 的 $K\alpha$ 线的 $\theta-2\theta$ 法的 X 射线衍射测定的岩盐结构型 (111) 面的衍射线的衍射角在 36.5~38.0° 的范围内，而且 (111) 面的衍射线的半光谱幅值在 1

° 以下。

另外，如果用上述切削工具用硬质被膜覆盖表面，能够得到耐磨损性优良的硬质被膜覆盖切削工具。

本发明也规定了形成上述切削工具用硬质被膜的方法，其要点在于，在成膜气体环境中，蒸发金属，使之离子化，促进上述金属和成膜气体的等离子化同时成膜。另外，在进行电弧放电，蒸发并离子化构成靶的金属，在被处理体上形成本发明规定的被膜的电弧离子喷镀法（AIP法）中，与上述靶的蒸发面几乎垂直地、不向前方发散地形成平行前进的磁力线，通过该磁力线促进被处理体附近的成膜气体等离子化，同时成膜为优选的方式。另外，该场合外加于上述被处理体的偏压，相对于接地电位优选 $-50\text{V} \sim -400\text{V}$ 。另外，成膜时被处理体的温度（下面有时称作基板温度）希望在 300°C 以上 800°C 以下的范围内，成膜时反应气体的分压或总压希望为 0.5Pa 以上 7Pa 以下。

另外，所谓本发明中的上述反应气体，为氮气、甲烷气、乙烯、乙炔、氨气、氢气或其2种以上混合而成的含有被膜成分组成中必须元素的气体，除此以外使用的Ar等稀有气体等称作协助气体，它们合起来称作成膜气体。

而且，本发明也包括硬质被膜形成用靶，其特征在于，由Ti、Al、Cr、Si和B构成，并且相对密度在95%以上，优选方式是该靶中存在的空孔的大小为半径小于 0.3mm 。

上述靶的成分组成由 $(\text{Ti}_{1-x-y-z-w}, \text{Al}_x, \text{Cr}_y, \text{Si}_z, \text{B}_w)$ 构成，满足 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、 $0.06 \leq y$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $0 \leq z+w \leq 0.1$ 、 $x+y+z+w < 1$ （x、y、z、w分别表示Al、Cr、Si、B的原子比。下同）。

而且，上述 $(z+w)$ 的数值为0时，上述x、y的值优选 $0.02 \leq 1-x-y \leq 0.30$ 、 $0.55 \leq x \leq 0.765$ 、 $0.06 \leq y$ 或者 $0.02 \leq 1-x-y \leq 0.175$ 、 $0.765 \leq x$ 、 $4(x-0.75) \leq y$ 。

另外，优选上述靶中氧的含量为0.3质量%以下，氢的含量为0.05质量%以下，且氯的含量为0.2质量%以下，并且优选Cu的含量为0.05质量%以下，Mg的含量为0.03质量%以下。

附图说明

图 1 是通过 (Ti,Al,Cr) N 膜中的金属成分 Ti、Al 和 Cr 的组成图表示本发明范围的图。

图 2 是表示本发明的实施中使用的电弧离子喷镀 (AIP) 装置的一个实例的概略图。

图 3 是放大本发明实施中提供的电弧式蒸发源主要部分的一个实例的剖面概略图。

图 4 是放大本发明实施中提供的其它电弧式蒸发源主要部分的剖面概略图。

图 5 是放大以往本发明实施中提供的电弧式蒸发源主要部分的一个实例的剖面概略图。

图 6 是表示成膜的 $(\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.2})$ N 膜的 X 射线衍射结果的图, (1) 表示使用本发明者的蒸发源成膜的结果, (2) 表示使用以往的蒸发源成膜的结果。

图 7 是表示作为一个实例形成 $(\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.2})$ N 被膜时, 基板 (被处理体) 温度与被膜残存应力之间关系的图。

图 8 是通过 (Ti,Al,Cr) N 膜中的金属成分 Ti、Al 和 Cr 的组成图表示本发明范围和实施例的图。

其中, 1—真空容器, 2、2A—电弧式蒸发源, 3—支撑台, 4—偏压电源, 6—靶, 7—电弧电源, 8—磁铁 (磁场形成装置), 9—电磁铁 (磁场形成装置), 11—排气口, 12—气体供给口, W—被处理体, S—靶的蒸发面。

具体实施方式

本发明者在上述状况下, 以发挥更优良的耐磨损性的切削工具用硬质被膜的实现为目标, 进行悉心研究。结果发现如果能够同时提高作为指标的被膜的硬度和耐氧化性, 即可同时显著提高耐磨损性。于是, 作为这种方法, 着眼于 TiAlN 膜进行研究, 结果发现通过在 TiAlN 中添加 Cr, 能够提高膜的硬度和耐氧化性, 结果飞跃性地提高耐磨损性。另外发现通过在上述被膜中添加 Si 或 B, 能够进一步提高耐氧化性。于是,

对上述 TiAlN 与 Cr 定量的作用效果以及 Si 与 B 定量的作用效果反复进行探索, 结果完成了本发明。

也就是说, 本发明的硬质被膜是由 $(\text{Ti}_{1-a-b-c-d}, \text{Al}_a, \text{Cr}_b, \text{Si}_c, \text{B}_d) (\text{C}_{1-e}\text{N}_e)$ 构成的硬质被膜, 该被膜的成分组成为 $0.5 \leq a \leq 0.8$ 、 $0.06 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.1$ 、
 5 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq c+d \leq 0.1$ 、 $a+b+c+d < 1$ 、 $0.5 \leq e \leq 1$ (a 、 b 、 c 、 d 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比, e 表示 N 的原子比。下同), 这样规定被膜中 Ti、Al、Cr、Si、B、C 和 N 组成的理由详细说明如下。

TiAlN 是岩盐结构型晶体, 是在岩盐结构型 TiN 的 Ti 位置取代加入了 Al 的岩盐结构型复合氮化物。由于岩盐结构型的 AlN 是高温高压相,
 10 因而设想为高硬度物质。因此, 如果维持岩盐结构同时提高 TiAlN 中的 Al 的比率, 能够提高 TiAlN 膜的硬度。但是, 由于岩盐结构型的 AlN 在常温常压或高温低压下为非平衡相, 因而即使进行气相涂层也只能生成通常为软质的 ZnS 型 AlN, 不能生成岩盐结构型 AlN 单体。

但是, TiN 为岩盐结构型, 且晶格常数与岩盐结构型的 AlN 近似,
 15 因而如果在 Ti 中添加 Al, 使氮化物成膜, 则能够在 TiN 的结构中引入 AlN, 在常温常压或高温低压下也能够生成岩盐结构型的 TiAlN。但是, 如上所述, 如果 TiAlN 表现为 $(\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$ 场合的 Al 的组成比 x 超过 $0.6 \sim 0.7$, TiN 的引入效果变弱, 析出软质的 ZnS 型 AlN。

另外, 由于 CrN 的晶格常数比 TiN 更接近岩盐结构型 AlN, 因而通过一部分 Cr 取代 TiAlN 的 Ti 能够进一步提高岩盐结构型 AlN 的比率。
 20 认为这样通过添加 Cr 如果能够提高膜中岩盐结构型 AlN 的比率, 即可得到比 TiAlN 膜高的硬度。

另一方面, 特开平 7-310174 号公报中公开了在 TiAlN 中添加 Si, 能够提高硬度、耐氧化性, 但由于该公报中记载了限定 Al 的原子比在 0.75
 25 以下, Si 的原子比在 0.1 以下, 如果 Al 和 Si 超过上述范围, 被膜变化为软质的六方晶结构, 因而不可以进一步提高耐氧化性。但是, 本发明者发现通过在 TiAlN 膜中添加 Cr, 再添加 Si, 能够维持岩盐结构型, 同时能够进一步增加耐氧化性和硬度。关于 Si 的特性还不十分清楚, 推断有与上述 TiAlN 中 Al 同样的特性, 即在 TiN 晶格中的 Ti 的晶格位置被
 30 取代而加入。

另外，由于 AlN、CrN 和 Si—N 化合物耐氧化性也比 TiN 优良，从耐氧化性提高的观点出发，也优选减少 Ti 的比例，添加 Al、Cr 和 Si。

下面，对于规定构成本发明的 $(\text{Ti}_{1-a-b-c-d}, \text{Al}_a, \text{Cr}_b, \text{Si}_c, \text{B}_d)(\text{C}_{1-e}\text{N}_e)$ 被膜的 Ti、Al、Cr、Si、B、C 和 N 的原子比 a、b、c、d 和 e 的理由进行
5 详细说明。

首先，关于 Al，为了确保耐氧化性和硬度，原子比 a 的下限为 0.5。另外，将 Al 的原子比 a 的上限定为 0.8 是因为如果大于其则会析出软质的六方晶体，被膜的硬度降低。

通过添加 Cr，如上所述，能够维持岩盐结构型，同时使 Al 的含量
10 增加，为了发挥这种效果，将 Cr 的原子比 b 的下限定为 0.06。

Al 的原子比 a 优选 0.55 以上，更优选 0.60 以上。Cr 的原子比 b 的下限优选 0.08，但在 Al 的原子比 a 超过 0.765 的场合，优选 Cr 的原子比 b 在下述范围内。另外，CrN 与 TiN 比较，硬度小，如果过量添加将会导致硬度的降低，因此 Cr 的原子比 b 的上限优选 0.35，更优选 0.3。

也就是说，图 1 表示 $(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Cr})\text{N}$ 膜的金属成分 Ti、Al 和 Cr 的组成图，该图 1 的 $b=4(a-0.75)$ 线的左侧，即如果 $b<4(a-0.75)$ ，即使添加 Cr，膜中 AlN 的晶体结构，软质的 ZnS 型比例变高，因此膜的硬度急剧下降。因此，在 Al 的原子比 a 超过 0.765 的场合，优选使 Cr 的比例为 $b \geq 4(a-0.75)$ 。
15

如上所述，Si 具有提高耐氧化性的作用，B 也具有同样的作用，因此优选添加 Si 和/或 B 原子比 (c+d) 为 0.01 以上。更优选 0.02 以上。另一方面，如果 Si 和/或 B 的比例过大，析出软质的六方晶结构，损失耐磨损性，因此 Si 和/或 B 的原子比：c、d 或 (c+d) 的上限为 0.1。优选 0.07 以下，更优选 0.05 以下。
20

另外，Si—N 化合物在高温氧化环境气体中形成致密的 Si 氧化物保护膜，具有保护被膜以防氧化的作用，BN 化合物自身耐氧化性（氧化起始温度在 1000℃ 附近）优良，但一旦开始氧化，由于该氧化物的保护性低，因而如果从所谓耐氧化性的角度看，与添加 Si 比较，略微差一些。因此，Si 或 B 的添加，优选全部添加 Si。
25

Ti 的量根据上述 Si、Cr、Si 和 B 的量决定，TiN 与 CrN 比较，硬
30

度高，在不全部添加 Ti 的场合，出现被膜的硬度降低，因而希望 Ti 的原子比 $(1-a-b-c-d)$ 的下限为 0.02，更优选 0.03。另外，作为优选的添加量，在 Al 的原子比为 0.6 以上的场合，如果过量添加 Ti，相对地 Cr 的量变少，上述引入效果变小，因而此时希望 Ti 的原子比为 0.35 以下，
5 更优选 0.3 以下。

另外，不含 Si、B 的场合，即 $(c+d)$ 的值为 0 的场合，使 Ti、Al、Cr 的组成为上述规定的 a、b 的优选范围的 $0.02 \leq 1-a-b \leq 0.30$ 、 $0.55 \leq a \leq 0.765$ 、 $0.06 \leq b$ 或者 $0.02 \leq 1-a-b \leq 0.175$ 、 $0.765 \leq a$ 、 $4(a-0.75) \leq b$ 有效。

10 另外，通过使 Ti 的原子比低于 0.20，能够使耐氧化性进一步提高，显示更高的氧化起始温度，确保更优良的耐氧化性。因此，在上述规定的 a、b 的范围中，更优选 $0.02 \leq 1-a-b < 0.20$ 、 $0.55 \leq a \leq 0.765$ 、 $0.06 \leq b$ 或者 $0.02 \leq 1-a-b < 0.20$ 、 $0.765 \leq a$ 、 $4(a-0.75) \leq b$ 。

而且，通过使 Al 的原子比 b 为 0.6 以上，同时将 Al 的原子比的上
15 限限定在膜的晶体结构几乎成为岩盐结构单相的区域，即使是不含 Si、B 的场合，也只有耐氧化性，TiAlN ($0.56 \leq Al \leq 0.75$) 中，能够得到比显示最高硬度的 $Ti_{0.4}Al_{0.6}N$ 更高的硬度。

因此，最优选的 a、b 的范围是 $0.02 \leq 1-a-b < 0.20$ 、 $0.60 \leq a \leq 0.709$ 或者 $0.02 \leq 1-a-b < 0.20$ 、 $0.709 \leq a$ 、 $11/6 \times (a-0.66) \leq b$ 。

20 上述优选范围特别是在 $(c+d)$ 的值为 0 的场合优选。

其中，同样地 CrN 与 TiN 比较，硬度小，如果过量添加将会导致硬度下降，因而 Cr 的原子比 b 的上限优选 0.35，更优选 0.3。

通过在被膜中添加 C，析出 TiC 、 SiC 或 B_4C 等高硬度的碳化物，能够提高被膜自身的硬度，因而希望 C 的量 $(1-e)$ 与 Ti、Si 和 B 的合计添加量 $(1-a-b)$ 相同。但是，如果过度地添加，就会析出化学不稳定的 Al_4C_3 或 Cr_7C_3 等，耐氧化性易于变差。因此，使 $(Ti_{1-a-b-c-d}, Al_a, Cr_b, Si_c, B_d)$
25 $(C_{1-e}N_e)$ 的 e 值为 0.5 以上。上述 e 值优选 0.7 以上，更优选 0.8 以上，最优选 $e=1$ 。

另外，本发明的硬质被膜的晶体结构优选实质上以岩盐结构型为主体。
30 如上所述，这是因为如果混入 ZnS 型结构，不能确保高强度。

所谓上述以岩盐结构为主体的晶体结构，是在表示采用 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射的岩盐结构的峰中，分别将 (111) 面、(200) 面、(220) 面、(311) 面、(222) 面、(400) 面的峰强度作为 IB (111)、IB (200)、IB (220)、IB (311)、IB (222)、IB (400)，表示 ZnS 型结构的峰中，

5 分别将 (100) 面、(102) 面、(110) 面的峰强度作为 IH (100)、IH (102)、IH (110)，在这种场合，下述式 (4) 的数值为 0.5 以上的晶体结构，优选为 0.8 以上。这是由于如果低于 0.5，膜的硬度比本发明优选的硬度低。

上述 ZnS 型结构的峰强度，通过 X 射线衍射装置使用 Cu 的 $K\alpha$ 线，测定 (100) 面在 $2\theta = 32^\circ \sim 33^\circ$ 附近，(102) 面在 $2\theta = 48^\circ \sim 50^\circ$

10 附近，(110) 面在 $2\theta = 57^\circ \sim 58^\circ$ 附近表现的峰强度而求出。另外，ZnS 型晶体以 AlN 为主体，但混入了 Ti、Cr、Si 和 B，因此实测的 ZnS 型 AlN 的峰位置与 JCPDS 卡片的 ZnS 型 AlN 的峰位置有一些差别。

(数 1)

$$\frac{\text{IB}(111) + \text{IB}(200) + \text{IB}(220) + \text{IB}(311) + \text{IB}(222) + \text{IB}(400)}{\text{IB}(111) + \text{IB}(200) + \text{IB}(220) + \text{IB}(311) + \text{IB}(222) + \text{IB}(400) + \text{IH}(100) + \text{IH}(102) + \text{IH}(110)}$$

15

... (4)

另外，在通过 X 射线衍射测定本发明被膜的晶体结构的场合，希望岩盐结构型的晶体结构中的衍射线强度满足 $I(220) \leq I(111)$ 和/或 $I(220) \leq I(200)$ 。这是因为通过岩盐结构型致密填充的面，即 (111) 面和 (200) 面相对于被膜表面平行地取向，耐磨损性提高。

20

而且，(200) 面和 (111) 面的衍射线强度比： $I(200)/I(111)$ 优选为 0.1 以上。虽然 $I(200)/I(111)$ 通过成膜时基板上外加的偏压、气压或成膜温度等条件大致在 0.1 至 5 的范围内变化，但是发现本发明中， $I(200)/I(111)$

25 满足 0.1 以上的场合，被膜的切削特性变得优良。基于这种理由，详细内容还不清楚但可以有以下观点。即认为在岩盐结构型的晶体结构中，基本上金属元素与氮或碳结合，金属元素之间、氮原子之间或碳原子之间的结合几乎不存在，在 (111) 面，最相邻的原子是金属原子之间、氮原子之间或碳原子之间，但相互之间并不结合。相对于此，认为在 (200)

30 面，相邻的原子（最相邻的原子）是金属原子与氮或金属元素与碳的组

合，由于（200）面内的金属元素与氮原子或碳原子结合的比例高，因而稳定。因此，认为在相对于（111）面的某个一定比例以上使面内稳定性高的（200）面相对于表明取向，能够增加硬度，提高切削特性。上述 $I(200)/I(111)$ 的数值优选 0.3 以上，更优选 0.5 以上。

5 （111）面的衍射线的衍射角度可以根据被膜的成分组成、残存应力的状态或基板的种类变化，对本发明的硬质被膜进行使用了 Cu 的 $K\alpha$ 线的 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射，结果衍射角度大体在 $36.5^\circ \sim 38.0^\circ$ 的范围内变化，被膜中 Ti 的量如果增加，该衍射角度显示变小的趋势。认为这是由于下述原因引起的：通过增加被膜中 Ti 的量，上述（111）面的
10 衍射角度变为低角度一侧，也就是说，（111）面间的距离变大，如上所述，与岩盐结构型 AlN 的晶格常数（ 4.12\AA ）或 CrN 的晶格常数（ 4.14\AA ）比较，TiN 的晶格常数（ 4.24\AA ）大。另外，在超硬合金基板上形成本发明的硬质被膜： $(\text{Ti}_{0.12}\text{Al}_{0.70}\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.03})\text{N}$ 被膜时，（111）面的衍射角度根据成膜条件在 $36.6^\circ \sim 37.1^\circ$ 的范围内变化。

15 岩盐结构型（111）面的衍射角度可以代入下述式（5）中计算出。另外，式（5）中的（111）面的面间距离，可以由岩盐结构型的 TiN、AlN 和 CrN 的标准晶格常数（ 4.24\AA 、 4.12\AA 和 4.14\AA ）以及它们的组成比，通过使用混合法则（law of mixture）得到的下述式（6）求出。

$$20 \quad 2 \times \text{面间距离} (\text{\AA}) \times \sin (\text{衍射角度 } 2\theta / 2) = \text{使用 X 射线的波长} (\text{\AA}) \quad \dots (5)$$

（使用的 X 射线的波长：Cu 的 $K\alpha$ 线 1.54056\AA ）

$$(111)\text{面间距离}(\text{\AA}) = [2.4492 \times \text{Ti 的量}(\text{at}\%) + 2.379 \times \text{Al 的量}(\text{at}\%) + 2.394 \times \text{Cr 的量}(\text{at}\%)] / 100 \quad \dots (6)$$

25 （另外，各元素的量只以金属元素为 100% 换算）

例如，在超硬合金基板上形成本发明的硬质被膜： $(\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.72}\text{Cr}_{0.18})\text{N}$ 被膜时，由上述式（5）求出的衍射角度为 37.6° ，但由于成膜条件和残存应力的影响，在 $37.2^\circ \sim 37.7^\circ$ 的范围内变化。该本发明的硬质被膜，直接以形成的状态，由压缩应力对被膜作用，可以检测出位于与
30 基板平行方向的面的面间距离由于泊松（Poisson）效果比标准状态（由

上述式(6)求出的面间距离)大, $\theta - 2\theta$ 的 X 射线衍射法中的(111)面的衍射角度在比标准状态(将通过上述式(6)求出的标准状态的面间距离代入上述式(5)中求得的衍射角度)低的角度侧。

另外, 希望由通过使用 Cu 的 $K\alpha$ 线的 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射求出的(111)面的衍射角度, 相对于使用上述式(5)和式(6)由被膜中金属元素的组成计算出的标准衍射角度, 在 $\pm 0.3^\circ$ 的范围内。

另外, (111)面衍射线的半光谱幅值(通常表示 FWHM (Full Width Half Maximum) 即, 表示衍射线最大强度一半处的衍射线宽度)可以根据被膜的结晶大小、被膜中的不均匀残存应力等原因而变化, 如果上述半光谱幅值变大, 被膜的晶体有变小的趋势。满足本发明条件的硬质被膜, 上述半光谱幅值大概为 0.2° 以上 1° 以下, 作为一个实例表示的上述 $(\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.72}\text{Cr}_{0.18})\text{N}$ 被膜, 根据成膜条件在 $0.3^\circ \sim 0.8^\circ$ 的范围内变化。

本发明的硬质被膜除满足上述条件的单层被膜以外, 也可以将满足上述条件且相互不同的多层被膜层压, 进行使用。另外, 根据用途, 也可以在上述 1 层或 2 层以上的本发明规定的 $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Si}, \text{B})$ (CN) 膜的一面或两面, 层压具有岩盐结构型主体的晶体结构且选自与上述硬质被膜不同成分组成的金属氮化物层、金属碳化物层和金属碳氮化物层的至少一层。

另外, 其中所谓“岩盐结构型主体的晶体结构”也如上所述, 是在表示采用 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线衍射的岩盐结构的峰中, 分别将(111)面、(200)面、(220)面、(311)面、(222)面、(400)面的峰强度作为 IB (111)、IB (200)、IB (220)、IB (311)、IB (222)、IB (400), 表示 ZnS 型结构的峰中, 分别将(100)面、(102)面、(110)面的峰强度作为 IH (100)、IH (102)、IH (110), 在这种场合, 下述式(4)的数值为 0.8 以上的晶体结构。作为为岩盐结构型, 与上述硬质被膜不同成分组成的金属氮化物层、金属碳化物层或金属碳氮化物层, 例如 TiN、TiAlN、TiVAlN、TiCN、TiAlCN、TiNbAlCN、TiC 等被膜。

另外, 本发明的切削工具用硬质被膜中, 也可以在上述 1 层或 2 层以上的本发明硬质被膜的一面或两面, 层压 1 层以上含有至少一种选自

4A 族、5A 族、6A 族、Al 和 Si 的金属的金属层或合金层，作为上述 4A 族、5A 族、6A 族的金属，例如 Cr、Ti、Nb 等，作为合金，可以使用 Ti-Al 等。这种层压被膜的形成特别是在将与硬质被膜的密合性比超硬合金母材低的铁类母材（HSS、SKD 等）作为基板时有效，通过在上述铁类母材上形成硬度比本发明规定的被膜低的上述 CrN、TiN、AlN 等被膜或 Cr、Ti、Ti-Al 等金属中间层，再在其上形成本发明的硬质被膜，能够得到与基材的密合性优良的硬质被膜。另外，通过作为中间层形成与本发明比较相对软质的这些被膜，能够实现残存应力的降低，结果也能够得到耐剥离性（密合性）的提高。

- 10 将上述 (i) 满足本发明的条件，且相互不同的被膜，或 (ii) 为岩盐结构型，与上述硬质被膜不同成分组成的金属氮化物层、金属碳化物层或金属碳氮化物层，(iii) 含有至少 1 种选自 4A 族、5A 族、6A 族、Al 和 Si 的金属的金属层或合金层形成多层，作为本发明的硬质被膜时，1 层的厚度只要在 $0.005\sim 2\mu\text{m}$ 的范围内即可，本发明的硬质被膜，在单层的场合或上述多层的场合，作为整体的膜厚希望在 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下的范围内。如果低于 $0.5\mu\text{m}$ ，膜厚过薄，耐磨损性不理想。另一方面因为上述膜厚如果大于 $20\mu\text{m}$ ，切削中出现膜的缺损或脱落。另外，更优选的膜厚为 $1\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。

- 20 另外，作为被本发明的硬质被膜覆盖的切削工具优选将超硬合金、高速度工具钢（HSS）、超耐热合金和 cBN 烧结体作为基材的端铣刀、钻头、滚铣（hob）、多刃刀片衬垫（throw away insert）。其原因是近年由于被切削材料的高硬度化和切削速度的高速化使上述切削工具的使用环境变得严格，要求比被膜高的硬度和耐氧化性，本发明的被膜同时具有二者。另外，上述切削工具中，特别是最适合干式（dry）或半干式（semidry）切削条件下使用的工具。其理由是干式环境下，特别是切削时的温度上升显著，用以往 TiAlN 代表的被膜水平的耐氧化性·硬度不能应对，本发明的同时具有高强度和高耐氧化性的被膜有利。

- 25 而且，即使 Al 的组成比高，为了制造晶体结构实质上以岩盐结构型为主体的本发明的被膜，采用本发明规定的方法成膜非常有效。也就是说，在成膜气体环境中进行电弧放电，蒸发构成靶的金属，使之离子
- 30

化，促进上述金属和成膜气体的等离子化同时成膜的方法，此时优选的方式是通过与靶的蒸发面几乎垂直，不向前方发散，平行前进地形成的磁力线，促进上述被处理体附近的成膜气体的等离子化，同时成膜。

在电弧离子喷镀法（AIP 法）装置中，象以往弱的磁场发生源设置在靶的里侧，用相对于靶表面，磁场垂直成分小的阴极蒸发源制造本发明的被膜困难，磁铁设置在靶的旁边或前方，形成几乎与靶的蒸发面垂直，不向前方分散，平行前进的磁力线，通过该磁力线促进成膜气体的等离子化，在形成本发明的硬质被膜上非常有效。

作为用于实施本发明的装置的一个实例，如图 2 所示的 AIP 装置，同时简单地说明。

该 AIP 装置设有：具有真空排气的排气口 11 和供给成膜气体的气体供给口 12 的真空容器 1，通过电弧放电使构成阴极的靶蒸发、离子化的电弧式蒸发源 2，支撑涂层对象即被处理体（切削工具）W 的支撑台 3，在该支撑台 3 与上述真空容器 1 之间通过支撑台 3 对被处理体 W 外加负偏压的偏压电源 4。

上述电弧式蒸发源 2 设有：构成阴极的靶 6，在该靶 6 与构成阳极的真空容器 1 之间连接的电弧电源 7 和作为形成磁力线的磁场形成装置的磁铁（永久磁铁）8，其中，上述磁力线与靶 6 的蒸发面 S 几乎垂直，不向前方发散，平行前进，延伸至被处理体 W 附近。作为被处理体 W 附近的磁通量密度，在被处理体中心部，磁通量密度可以为 10 G（高斯）以上，优选 30G 以上。另外，所谓与蒸发面几乎垂直，表示相对于蒸发面的法线方向，成 30° 以下的角度，包含 0°。

图 3 是为了本发明的实施而提供的电弧式蒸发源主要部分的一个实例放大的剖面概略图，作为上述磁场形成装置的磁铁 8，设置为将靶 6 的蒸发面 S 包围住。作为磁场形成装置，不只限于上述磁铁，也可以是设有线圈和线圈电源的电磁铁。另外，磁铁的设置部位如图 4 所示，也可以设置为将靶 6 的蒸发面 S 的前方（被处理体侧）包围住。另外，图 2 中，将容器作为阳极，例如可以设置包围靶侧面前方的圆筒状专用阳极。

另外，在如图 5 所示的以往 AIP 装置的电弧式蒸发源 102 上也设有

用于将电弧放电集中于靶 106 上的电磁铁 109，但由于电磁铁 109 位于靶 106 的里侧，磁力线在靶蒸发面附近与靶表面平行，磁力线未延伸至被处理体 W 的附近。

5 本发明中使用的 AIP 装置的电弧式蒸发源与以往的磁场结构的不同之处在于成膜气体等离子化的扩展方式不同。

如上述图 4 所示，通过放电产生的电子 e 的一部分进行运动，使之卷绕在磁力线上，通过该电子与构成成膜气体的氮分子等的撞击使成膜气体等离子化。用上述图 5 中以往的蒸发源 102，磁力线被限定在靶的附近，因此如上所述，生成的成膜气体的等离子密度在靶附近最高，在
10 被处理体 W 附近，等离子密度非常低。相对于此，用图 3 和图 4 所示的本发明中使用的蒸发源，磁力线延伸至被处理体 W，因此与以往的蒸发源相比，被处理体 W 附近的成膜气体的等离子密度非常高。

而且，认为这种成膜气体等离子密度的不同对生成的膜的晶体结构产生影响。

15 图 6 为确认这种影响的一个实施例，表示将组成为 $(\text{Ti}_{0.1}, \text{Cr}_{0.2}, \text{Al}_{0.7})\text{N}$ 的膜分别使用以往的蒸发源和本发明者的蒸发源进行成膜时的 TiCrAlN 膜的 X 射线衍射的结果。图 6 中的“B1”表示岩盐结构，“Hex”表示 ZnS 型结构，() 表示晶体面。另外，图 6 中没有记号的峰表示基板（超硬合金）的峰。成膜条件，两种蒸发源都是电弧电流为 100A，
20 氮气压力为 2.66Pa，基板（被处理体）温度为 400℃，基板（被处理体）的偏压在 50V~300V 的范围内变化。另外，偏压电位以相对于接地电位为负数地外加，例如，所谓偏压 100V，表示相对于接地电位偏压为一 100V。

可以看出，如图 6 (B) 所示，用磁铁位于靶的背面的以往 AIP 装
25 置的蒸发源，即使将偏压提高至 300V，也只能生成立方晶的岩盐结构型和立方晶的 ZnS 型的混合相，但如图 6 (A) 所示，如果使用磁铁位于靶的侧面的本发明的 AIP 装置的蒸发源，通过使偏压相对于接地电位为 70V 以上，能够得到岩盐结构型单相的膜。

认为本来岩盐结构型 AlN 在常温常压下为非平衡相，是难于生成的
30 物质，但通过本发明的蒸发源促进氮的等离子化，使氮成为高能量的粒

子，因此非平衡相的岩盐结构型 AlN 变得易于生成。

通过提高上述偏压，使等离子化了的成膜气体和金属离子的能量变高，促进膜的岩盐结构化，因此偏压优选 50V 以上，更优选 70V 以上，而最好为 100V 以上。但是，如果偏压过高，等离子化了的成膜气体蚀刻膜，成膜速度变得非常小，不怎么实用。因此，偏压优选 400V 以下，更优选 300V 以下，更优选 260V 以下，最优选 200 以下。另外，偏压电位以相对于接地电位变为负数地外加，例如，所谓偏压 100V，表示相对于接地电位偏压为 -100V。外加偏压的目的在于，如上所述，对入射的成膜气体和来源于靶的金属原子的离子给予能量，促进被膜的岩盐结构化，由于上述偏压的优选范围可以根据形成的被膜的组成变化，因此在形成 Al 的量比较少的被膜或 Cr 的量比较多的被膜中，即使偏压有一些低，上述引入效果也有效地发挥作用，能够容易地实现岩盐结构化。在形成被膜中 Al 的量约为 65 原子%以下，或 Cr 的量超过约 25% 的被膜中，即使偏压为 70V 以下，也能够得到岩盐结构型单层的被膜。

另外，本发明中，被膜形成时的基板温度范围优选 300℃ 以上 800℃ 以下，其与形成的被膜的应力有关。

图 7 表示作为一个实例 ($\text{Ti}_{0.1}, \text{Al}_{0.7}, \text{Cr}_{0.2}$) N 被膜形成时的基板（被处理体）温度与形成的被膜的残存应力的关系，在电弧电流为 100A、成膜时基板的偏压为 150V、氮气压力为 2.66Pa 下进行试验。

由图 7 可以看出，如果基板温度上升，得到的硬质被膜的残存应力有降低的趋势。如果得到的硬质被膜上有过大的残存应力发挥作用，易于直接以成膜状态进行剥离，密合性差。因此，基板温度优选 300℃ 以上，更优选 400℃ 以上。另一方面，如果提高基板（被处理体）温度，上述残存应力降低，但在残存应力过小的场合，压缩应力变小，基板的抗弯折力增加的作用损失，另外，也出现高温引起的基板热变质。因此，基板温度优选 800℃ 以下。更优选 700℃ 以下。

基板为超硬合金母材的场合，上述基材温度并没有特别限定，在基材为 HSS（高速度工具钢、JIS-SKH51 等）或 JIS-SKD11、JIS-SKD61 等热工具钢的场合，使成膜时的基板温度在基板材料的回火温度以下，可以维持基板的机械特性。回火温度根据基板材料而不同，例如上述

SKH51 为 550~570℃, 上述 SKD61 为 550~680℃, 上述 SKD11 的高温回火为 500~530℃, 成膜时的基板温度优选在这些回火温度以下。更优选相对于各自的回火温度, 低 50℃ 的基板温度。

而且, 本发明中, 将形成时的反应气体的分压或总压在 0.5~7Pa 的范围作为优选的成膜条件。由于其中所谓反应气体的“分压或总压”表示的是如上所述, 本发明将称作氮气或甲烷气体的含有被膜成分组成中必须元素的气体称为反应气体, 将除此以外的氩气等稀有气体等称为协助气体, 合并它们作为成膜气体, 作为成膜气体不使用协助气体而只使用反应气体的场合, 控制反应气体的总压有效, 另外, 使用反应气体和协助气体二者的场合, 控制反应气体的分压有效。该反应气体的分压或总压低于 0.5Pa 的场合, 电弧蒸发时产生的微粒(靶的熔融物)的出现多, 表面粗度变大, 由于用途产生不合适, 因此不理想。另一方面, 反应气体分压或总压超过 7Pa 的场合, 蒸发粒子与反应气体的撞击引起的散射变多, 成膜速度降低, 因而不理想。优选 1Pa 以上 5Pa 以下, 更优选 1.5Pa 以上 4Pa 以下。

本发明中, 作为成膜方法对 AIP 法进行了描述, 但只要是能够促进金属元素和成膜气体等离子化的成膜方法即可, 并不只限于 AIP 法, 例如也可以用脉冲溅射法或氮离子束协助沉积法成膜。

如上所述, 蒸发靶或使之离子化, 通过在被处理体上成膜的离子喷镀法或溅射法等气相涂层法制造本发明的硬质被膜有效, 但在该靶的特性不理想的场合, 成膜时不能保持稳定的放电状态, 出现得到的被膜的成分组成不均匀等问题。因此, 为了得到发挥优良耐磨损性的本发明的切削工具用硬质被膜, 对使用的靶的特性也进行了研究后, 能够得到下述观点。

首先, 可以看出, 通过使靶的相对密度为 95% 以上, 成膜时的放电状态稳定, 能够有效地得到本发明的硬质被膜。也就是说, 如果靶的相对密度低于 95%, 在靶中出现微孔等合金成分的粗大部分, 成膜中使用这种靶时, 该合金成分的蒸发变得不均匀, 得到的被膜的成分组成散乱, 膜厚也变得不均匀。另外, 由于成膜时空孔部分局部且迅速地消耗, 因而减损速度变快, 靶的寿命变短。在空孔大量存在的场合, 不仅局部的

减损迅速进行，而且靶的强度变差也成为出现裂纹的原因。上述靶的相对密度优选 96% 以上，更优选 98% 以上。

即使在靶的相对密度为 95% 以上，靶中存在的空孔大的场合，放电状态变得不稳定，被膜不能顺利地成膜，因而不理想。已知如果靶中存在半径为 0.5mm 以上的空孔，用于蒸发或离子化构成靶的合金成分的电弧放电中断，不能进行成膜。本发明者进行研究后，发现如果空孔的半径达到 0.3mm 以上，虽不至于放电中断，但放电状态不稳定。因此，为了保持稳定的放电状态，顺利且有效地进行成膜，靶中存在的空孔的半径可以低于 0.3mm，优选为 0.2mm 以下。

在 AIP 法等气相涂层法中，由于使用的靶的成分组成决定形成的被膜的成分组成，因而优选靶的成分组成与目标被膜的成分组成相同。也就是说，为了得到耐磨损性优良的本发明的硬质被膜，作为靶优选使用由 $(\text{Ti}_{1-x-y-z-w}, \text{Al}_x, \text{Cr}_y, \text{Si}_z, \text{B}_w)$ 构成，

满足 $0.5 \leq x \leq 0.8$ 、

$0.06 \leq y$ 、

$0 \leq z \leq 0.1$ 、

$0 \leq w \leq 0.1$ 、

$0 \leq z+w \leq 0.1$ 、

$x+y+z+w < 1$

(x 、 y 、 z 、 w 分别表示 Al、Cr、Si、B 的原子比。下同)。

另外，本发明的硬质被膜中，在得到不含有 Si、B 的被膜的场合，上述 x 、 y 、 z 、 w 的值优选 $0.02 \leq 1-x-y \leq 0.30$ 、 $0.55 \leq x \leq 0.765$ 、 $0.06 \leq y$ 、 $z+w=0$ 或者 $0.02 \leq 1-x-y \leq 0.175$ 、 $0.765 \leq x$ 、 $4(x-0.75) \leq y$ 、 $z+w=0$ 。

即使满足上述靶的成分组成，如果靶成分组成的分布散乱，得到的硬质被膜的成分组成分布也变得不均匀，该被膜的耐磨损性部分地不同。另外，如果靶成分组成的分布散乱，在靶上出现局部的电传导性或熔点等的差异，这使得放电状态不稳定，不能顺利地成膜。因此，本发明的靶优选组成分布的散乱度为 0.5at% 以内。

而且，本发明者对以用于制造靶的原料或制造靶时的环境气体为原因，在靶中不可避免地混入的杂质（氧、氢、氯、铜和镁）的含量对成

膜时的放电状态等的影响也进行了研究。

结果发现如果靶中大量含有氧、氢和氯，成膜时由靶突然地产生它们的气体，放电状态变得不稳定，在最差的场合，靶破损，不能顺利地成膜。因此，可以将靶中含有的氧控制为 0.3 质量%以下，氢为 0.05 质量%以下，氯为 0.2 质量%以下。更优选控制为氧在 0.2 质量%以下，氢在 0.02 质量%以下，氯在 0.15 质量%以下。

铜和镁比构成本发明靶的 Ti、Al、Cr、Si 和 B 的蒸汽压高，易于气化，因此大量含有的场合，制造靶时气化，在靶的内部形成空孔，以这种缺陷为原因，成膜时的放电状态变得不稳定。因此，靶中含有的铜的含量优选控制为 0.05 质量%以下，更优选 0.02 质量%以下。另外，镁的含量优选控制在 0.03 质量%以下，更优选 0.02 质量%以下。

作为将这些杂质的含量降低至本发明规定的范围内的方法，例如进行原料粉末的真空溶解或在洁净环境气体中配比·混合原料粉末等。

另外，本发明对于靶的制造方法并没有特别限定，例如将适当调整了量比和粒径等的原材料的 Ti 粉末、Cr 粉末、Al 粉末、Si 粉末和 B 粉末用 V 型混合器等均匀混合，制成混合粉末后，对其进行冷却液压加压处理（CIP 处理）或热静液压加压处理（HIP 处理）的方法可以作为得到本发明的靶的有效方法。这种以外，也可以通过热挤压法或超高压热压法等制造本发明的靶。

另外，如上所述，例如制备混合粉末后，通过热压（HP）制造靶的方法，但通过该方法，存在本发明使用的 Cr 为高熔点金属，因而难于得到相对密度高的靶的问题。另外，如上所述，使用混合粉末进行制造的方法以外，例如使用预先使之合金化了的粉末，进行 CIP 处理或 HIP 处理，以及使之溶解·凝固，得到靶的方法。但是，通过上述使用合金化粉末进行 CIP 处理或 HIP 处理的方法，虽然具有能够得到组成均匀的靶的优点，但由于合金粉末有难烧结性，因而存在难于得到高密度靶的问题。另外，通过后者使合金化粉末溶解·凝固的方法，虽然有能够得到组成比较均匀的靶的优点，但存在凝固时易于出现裂纹或缩孔的问题，难于得到本发明的靶。

实施例

下面，通过实施例进一步具体地说明本发明，但本发明并不受下述实施例的限制，也可以在适合前·后述要领的范围内适当地加上变化进行实施，这些均包含在本发明的技术范围内。

5

(实施例 1)

在上述图 2 所示的 AIP 装置的阴极上安装由 Ti、Cr、Al 构成的靶合金，再在支撑台上作为基板（被处理体）安装超硬合金制切割刀、超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，双刃）和铂箔（0.1mm 厚）。然后，
10 对容器内进行真空排气后，用容器内的加热器将被处理体的温度加热至 400℃，成为 3×10^{-3} Pa 以下的真空度以后，在 0.66Pa 的 Ar 气环境中，对基板（被处理体）外加 700V 的偏压，进行采用 Ar 离子的上述基板的洗涤 10 分钟。然后，导入氮气，使容器内的压力为 2.66Pa，电弧电流为 100A，开始电弧放电，在基板（被处理体）的表面形成膜厚 4μm 的
15 被膜。另外，成膜过程中对基板（被处理体）外加 150V 的偏压，使相对于接地电位，基板（被处理体）为负电位。

成膜结束后，测定膜中的金属成分组成、膜的晶体结构、维克斯（Vickers）硬度和氧化起始温度。维克斯硬度使用微型维克斯硬度测定器，使载重为 0.25N，保持时间为 15 秒进行测定。膜中的 Ti、Cr、Al
20 的成分组成通过 EPMA 测定。另外，除去被膜中的金属元素和 N 的 O、C 等杂质元素的量通过采用上述 EPMA 的定量分析，氧元素为 1at% 以下，碳元素为 2at% 以下的水平。另外，膜的晶体结构通过 X 射线衍射鉴定。氧化起始温度使用铂试样，在人工干燥空气中，由室温以 5℃/min 的升温速度加热时，通过热天平测定产生重量变化的温度，将该温度作
25 为氧化起始温度。上述式（4）的值，如上所述，通过 X 射线衍射装置，使用 Cu 的 Kα 线，测定各晶体面的峰强度求出。得到的膜的成分组成、晶体结构、维克斯硬度、氧化起始温度和上述式（4）的值如表 1 所示。

(表 1)

30 由表 1 可以看出，No.21、22 和 23 中表示的 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$)

的被膜硬度为 2700~3050，氧化起始温度为 800~850℃，但不能同时提高被膜硬度和氧化起始温度两者。相对于此，满足本发明成分组成范围的 No.1~17，能够同时得到高维克斯硬度和氧化起始温度。

图 8 通过 (Ti,Al,Cr) N 膜中的金属成分 Ti、Al 和 Cr 的组成图表示本发明的范围和 No.1~27 的实施例，如该图 8 的●、▲和■所示，在本发明范围内的 No.1~17 能够同时得到 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 显示的高硬度和高氧化起始温度。特别是通过图 8 得到下述结果：在用■表示的优选的成分组成范围内的 No.3~5 的氧化起始温度几乎与 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 相同，并且显示非常高硬度，No.15~17 的硬度与 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 的最高水平相同，并且显示高氧化起始温度。

另外，通过图 8 可知，在用●表示的更优选成分组成范围内的 No.6~9、10~14 能够得到用以往的 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 不能得到的最高的硬度和最高的氧化起始温度，均能够发挥比以往的 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 膜高的耐磨损性。

相对于此，通过图 8 可知，用○表示的未满足本发明规定成分组成的 No.18~20、No.24~27 没有同时显示高维克斯硬度和氧化起始温度，变得与上述 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 相同或在其下，因而不能期待比 TiAlN ($0.56 \leq \text{Al} \leq 0.75$) 优良的耐磨损性。

20 (实施例 2)

被上述实施例 1 中得到的硬质被膜覆盖了的端铣刀中，对 No.1、4、7、11、16、18、19、22、24 和 27 进行切削试验，进行磨损评价。作为被切削材料使用 SKD61 淬火钢 (HRC50)。切削条件如下所示。磨损评价，使用上述各端铣刀切削被切削材料 20m 后，用光学显微镜观察刀尖，测定磨损宽度。其结果如表 2 所示。

切削条件

切削速度：200m/min

进刀速度：0.07mm/刃

切口：5mm

30 周期进给 (pick feed)：1mm

切削油：只有鼓风

切削方向：上切式

(表 2)

- 5 由表 2 可以看出，涂覆了满足本发明条件的被膜的 No.1、4、7、11 和 16 的端铣刀，与涂覆了未满足本发明条件的被膜的 No.18、19、22、24 和 27 的端铣刀比较，磨损宽度小，耐磨损性优良。

(实施例 3)

- 10 在上述图 2 所示的 AIP 装置的阴极上安装由 Ti、Cr、Al 和 Si 构成的靶合金，再在支撑台上作为被处理体安装超硬合金制切割刀、超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，4 刃）或铂箔（0.2mm 厚），使容器内为真空状态。然后，用容器内的加热器将被处理体的温度加热至 550℃，成为 3×10^{-3} Pa 以下的真空度以后，进行采用 Ar 离子的上述基板的洗
15 涤 15 分钟。然后，导入氮气或氮气与甲烷的混合气体，使容器内的压力为 2.66Pa，电弧电流为 100A，开始电弧放电，在被处理体的表面形成膜厚约 3μm 的被膜。另外，成膜过程中对被处理体外加 100~200V 的偏压，使相对于接地电位，被处理体为负电位。

- 成膜结束后，测定膜中的金属成分组成、膜的晶体结构、维克斯硬
20 度和氧化起始温度。膜中的 Ti、Cr、Al 和 Si 的成分组成通过 EPMA（质量吸收系数校正）测定。另外，除去被膜中的金属元素和 N 的 O、C 等杂质元素的量通过采用上述 EPMA 的定量分析，氧元素为 1at% 以下，在作为成膜气体不使用甲烷的场合，碳元素为 2at% 以下的水平。膜的晶体结构、维克斯硬度和氧化起始温度，采用与上述实施例 1 的方法同
25 样操作，进行测定。得到的膜的成分组成、晶体结构、维克斯硬度（通过载重 0.25N 测定）、氧化起始温度和上述式（4）的值如表 3 所示。

(表 3)

- 30 由表 3 可以看出，用 No.1 中表示的 TiAlSiN ($0.05 \leq \text{Al} \leq 0.75$)，不能同时提高被膜硬度和氧化开始温度两者。另外，No.2~4、6 在本发明

规定的范围以外，被膜硬度或氧化起始温度均变低。相对于此，用满足本发明成分组成范围的 No.5、7~17，能够同时得到高维克斯硬度和氧化起始温度。

5 (实施例 4)

被上述实施例 3 中得到的硬质被膜覆盖了的端铣刀中，对 No.3、5、8、10、12、15 和 16 进行切削试验，进行磨损评价。作为被切削材料使用 SKD61 淬火钢 (HRC50)。切削条件如下所示。磨损评价，使用上述各端铣刀切削被切削材料 30m 后，用光学显微镜观察刀尖，测定磨损宽度。其结果如表 4 所示。

10 切削条件

切削速度：200m/min

进刀速度：0.05mm/刃

切口：5mm

15 周期进给：1mm

切削油：只有鼓风

切削方向：上切式

(表 4)

20 由表 4 可以看出，涂覆了满足本发明条件的被膜的 No.5、8、10、12、15 和 16 的端铣刀，与涂覆了未满足本发明条件的被膜的 No.3 的端铣刀比较，磨损宽度小，耐磨损性优良。

(实施例 5)

25 除使用组成为 Ti: 9at%、Cr: 19at%、Al: 72at% 的合金靶，改变成膜时间进行以外，与上述实施例 1 同样操作，在超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，双刃）上形成表 5 所示各种膜厚的 TiCrAlN 膜。此时，蒸发源使用上述图 4 所示的蒸发源。另外，成膜时的偏压为 100V。另外，通过 EPMA 对得到的膜的金属成分进行组成分析后，Ti: 10at%、
30 Cr: 20at%、Al: 70at%。与上述实施例 2 同样操作，进行切削试验，评

价成膜后的端铣刀的耐磨损性。其结果一并记在表 5 中。

(表 5)

由表 5 可以看出, 作为本发明优选膜厚的 No.1~5, 磨损宽度小,
5 显示优良的耐磨损性, 相对于此, No.6 由于膜厚薄, 耐磨损性差。另外, No.7 由于膜厚过厚, 切削中刀尖损坏。

(实施例 6)

使用组成为 Ti: 13at%、Cr: 15at%、Al: 72at% 的合金靶, 在支撑
10 台上, 将作为被处理体的超硬合金制切割刀、超硬合金制正方形端铣刀
(直径 10mm, 双刃) 和铂箔 (0.1mm 厚) 安装于上述图 2 所示的 AIP
装置上, 使容器内为真空状态。然后, 用容器内的加热器将被处理体的
温度加热至 550℃, 导入氮气与甲烷的混合气体, 使容器内的压力为
2.66Pa, 电弧电流为 100A, 开始电弧放电, 在上述基板 (被处理体) 的
15 表面形成膜厚 3μm 的 (TiAlCr) (CN) 被膜。在成膜过程中对基板 (被
处理体) 外加 150V 的偏压, 使相对于接地电位, 基板 (被处理体) 为
负电位。对于其它的成膜条件与上述实施例 1 相同。

成膜结束后, 测定膜中的金属成分组成、氧化起始温度和耐磨损性。
得到的被膜中的 Ti、Al、Cr 的成分组成通过 EPMA 测定。除去金属元
20 素和 C、N 的被膜中的杂质元素的量通过上述采用 EPMA 的定量分析,
氧元素为 1at% 以下的水平。氧化起始温度与上述实施例 1 的方法相同
地进行测定。另外, 成膜后端铣刀的耐磨损性与上述实施例 2 同样操作,
进行切削试验, 评价。其结果一并记在表 6 中。

25 (表 6)

由表 6 可以看出, 涂覆了满足本发明条件的被膜的 No.1~3 的端铣
刀, 与 (TiAlCr) (CN) 被膜中的 C 和 N 的比率在本发明规定以外的 No.4
的端铣刀比较, 氧化起始温度高, 并且切削试验中的磨损宽度小, 耐磨
损性优良。

30

(实施例 7)

使用组成为 Ti: 10at%、Cr: 18at%、Al: 72at% 的合金靶、Ti: 12at%、Cr: 15at%、Al: 70at%、Si: 3at% 和 Ti: 50at%、Al: 50at% 的合金靶的合金靶，使用上述图 2 所示的 AIP 装置，形成超硬合金切割刀（组成测定用）和超硬合金制多刃刀片衬垫（型式：带有 CNMG120408、CNMG432 轧碎机）上的膜厚约 $3.5\mu\text{m}$ 的 TiCrAlN、TiCrAlSiN 和 TiAlN 膜。对基板外加的偏压，在 TiCrAlN、TiCrAlSiN 上为 200V，在 TiAlN 膜上为 50V，使基板温度为 550°C ，电弧电流为 150A，反应气体（氮气）的压力为 2.66Pa。其它成膜条件与上述实施例 1 相同。

- 10 成膜结束后，测定得到的被膜的金属成分组成。在下述条件下进行采用切割刀的车削试验，通过超硬合金制多刃刀片衬垫后面的磨损（后面磨损：Vb、Vbmax）评价耐磨损性。通过 EPMA 测定成分组成，结果使用合金靶成膜的 TiCrAlN 膜、TiCrAlSiN 膜和 TiAlN 膜的成分组成与靶的成分组成有一些差异，分别得到只有 Al 的量比靶少的
- 15 $(\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.22}\text{Al}_{0.68})\text{N}$ 、 $(\text{Ti}_{0.14}\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.68}\text{Si}_{0.03})\text{N}$ 和 $(\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46})\text{N}$ 组成的被膜。另外，被膜中的金属元素与氮原子的比率，任何被膜以原子比表示均在 0.9~1.1 的范围内。

切削条件

- 被切削材料：S45C（生材）
- 20 切削速度：200m/分
- 进刀速度：0.2mm/转
- 切口：1.5mm
- 其它：干切，连续车削
- 切削长度：60 分钟后（12000m）

25

(表 7)

由表 7 可以看出，满足本发明条件的被膜，通过上述切削试验的后面一侧的后面磨损，Vb 略微小，而且在 Vbmax 中，与比较例的被膜相比，为 1/4，显示非常优良的耐磨损性。

30

(实施例 8)

使用含有 Ti、Cr、Al 和 B 的各种合金靶，再在支撑台上，将作为被处理体的超硬合金制切割刀、超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，4 刃）安装于上述图 2 所示的 AIP 装置上，使容器内的压力为 2.66Pa，

5 在电弧电流为 150A 下开始电弧放电，在基板（被处理体）的表面形成膜厚约 3 μ m 的表 8 所示组成的 (TiAlCrB)N 被膜。另外，成膜过程中对基板（被处理体）外加 150V 的偏压，使相对于接地电位，基板（被处理体）为负电位。其它成膜条件与上述实施例 3 相同。用 EPMA 测定得到的被膜中 Ti、Al、Cr、B 的组成比。另外，除去被膜中的金属元素

10 和 N 的 O 等杂质元素的量通过采用 EPMA 的定量分析，氧元素为 1at% 以下的水平。

(表 8)

由表 8 可以看出，具有本发明优选 B 的量的 No.1~3 与 No.4 比较，

15 氧化起始温度高，且切削试验时的磨损宽度小，具有优良的耐磨损性，因而通过满足本发明规定地添加 B 的量，能够得到耐磨损性更优良的硬质被膜。

(实施例 9)

20 使用组成为 Ti: 9at%、Cr: 19at%、Al: 72at% 的合金靶，与上述实施例 1 同样，将超硬合金制端铣刀（直径 10mm，双刃）作为基材（被处理体）形成下面的被膜。

也就是说，改变偏压、成膜温度等，形成晶体取向不同的 (Ti,Al,Cr)N 被膜以外，作为成膜气体使用（氮+甲烷）气体，形成 C 与 N 的比率

25 不同的 (Ti,Al,Cr)(CN) 被膜。另外，形成 (Ti,Al,Cr)N 被膜与 Ti₅₀Al₅₀N 被膜的层压被膜。表 9 所示的试验 No.8 是在超硬合金制端铣刀表面形成 (Ti, Cr, Al)(CN) 被膜后，再形成 Ti₅₀Al₅₀N 被膜的结构，试验 No.9 是在超硬合金制端铣刀表面交替层压 (Ti, Cr, Al)(CN) 被膜和 Ti₅₀Al₅₀N 被膜各 10 层的结构。另外，总膜厚为约 3 μ m。与上述实施例 2 同样操

30 作，进行切削试验，用磨损宽度评价得到的被膜的耐磨损性。

(表 9)

由表 9 可以看出, 试验 No.3、6 和 7 中, 磨损试验的磨损宽度大, 因而通过控制晶体取向和 (Ti, Al, Cr) (CN) 被膜中的 C 与 N 的比率, 使之满足本发明的条件, 能够得到耐磨损性更优良的硬质被膜。

(实施例 10)

使用组成为 Ti: 10at%、Cr: 18at%、Al: 72at% 的合金靶, 用上述图 2 所示的 AIP 装置, 如表 10 或表 11 所示, 改变偏压、基板温度、氮气压, 在超硬合金制正方形端铣刀 (直径 10mm, 双刃) 或超硬合金制切割刀上形成膜厚约 $3\mu\text{m}$ 的 (Ti, Al, Cr) N 被膜。成膜时的电弧电流为 150A, 其它成膜条件与上述实施例 1 相同。

成膜结束后, 测定得到的被膜的金属成分组成、晶体结构、晶体取向、岩盐结构型的 (111) 面的衍射线的衍射角度和半光谱幅值、维克斯硬度和耐磨损性。晶体结构、晶体取向、岩盐结构型的 (111) 面的衍射线的衍射角度和半光谱幅值通过使用 Cu 的 $K\alpha$ 线的 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线测定。与上述实施例 2 同样操作, 进行切削试验, 用磨损宽度评价耐磨损性。用 EPMA 测定得到的被膜的金属成分组成。结果如表 11 所示, 可以看出, 根据成膜条件, 在 Ti: 10~12at%、Cr: 20~23at%、Al: 66~68at% 的范围内仅成分组成不同。这些结果如表 10 和表 11 所示。被膜中的金属元素和氮以外的杂质元素的量通过采用上述 EPMA 的定量分析, 氧元素为 1 原子% 以下, 碳元素为 2 原子% 以下的水平。另外, 金属元素的合计量与氮元素的比率, 原子比均在 0.9~1.1 的范围内。

25 (表 10)

(表 11)

由表 10 和表 11 可以看出, 控制为本发明优选的基板电压、反应气压、基板温度的 No.1~6、9~12 以及 15~17 与 No.7、8、13、14 和 18 比较, 硬度高, 并且磨损宽度小, 具有优良的耐磨损性, 因而通过将成膜条件控制为满足本发明的规定, 能够使衍射线的角度和半光谱幅值在

本发明优选的范围内，结果能够得到耐磨损性优良的被膜。

(实施例 11)

使用组成为 Ti: 12at%、Cr: 15at%、Al: 70at%、Si: 3at% 的合金靶，用上述图 2 所示的 AIP 装置，将超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，4 刃）、超硬合金制切割刀和铂箔（0.1mm 厚）作为基材（被处理体），形成膜厚约 3 μ m 的被膜。也就是说，在表 12 或表 13 所示的范围内，改变偏压、基板温度、氮气压，形成 (Ti,Cr,Al,Si) N 被膜。成膜时的电弧电流为 150A，其它成膜条件与上述实施例 3 相同。

成膜结束后，测定得到的被膜的金属成分组成、晶体结构、晶体取向、岩盐结构型的 (111) 面的衍射线的衍射角度、维克斯硬度和耐磨损性。晶体结构、晶体取向以及岩盐结构型的 (111) 面的衍射线的衍射角度通过使用 Cu 的 K α 线的 $\theta - 2\theta$ 法的 X 射线测定。与上述实施例 4 同样操作，进行切削试验，用磨损宽度评价耐磨损性。用 EPMA 测定得到的被膜的金属成分组成。另外，铂箔上形成的被膜的氧化起始温度均为 1100 $^{\circ}$ C 以上。

(表 12)

(表 13)

由表 12 和表 13 可以看出，控制为本发明优选的基板电压、反应气压、基板温度的 No.1~8、11、12 以及 15~17 与 No.9、10、13、14、18 比较，磨损宽度小，具有优良的耐磨损性，因而通过将成膜条件控制为满足本发明的规定，能够使被膜的晶体取向、衍射线的角度在本发明优选的范围内，结果能够得到耐磨损性优良的被膜。

(实施例 12)

使用组成为 Ti: 10at%、Cr: 18at%、Al: 72at% 的合金靶，用图 2 所示的 AIP 装置（其中，此时设置 2 个蒸发源 2），对应于被膜的种类，使电弧电流在 100A~150A、氮气（或者氮气与甲烷的混合）气压在 0Pa（金属膜）~2.66Pa 的范围内变化，对应于膜的种类，使基板上外加的

偏压在 30~150V 的范围内变化，基板温度为 550℃，在超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，双刃）上形成表 14 所示的各种金属氮化物、碳化物、碳氮化物或金属膜的层压膜。其它的成膜条件与上述实施例 1 相同。层压的方式是在超硬合金制端铣刀上按照表 14 的被膜 1、接着表 14 的被膜 2 的顺序，交替地切换蒸发源层压表 14 所示膜厚的被膜。表 14 所示的层压数表示将（被膜 1+被膜 2）作为 1 个单位时反复进行操作的次数。另外，总膜厚约为 3μm。与上述实施例 2 同样操作，进行切削试验，评价成膜后的被膜的耐磨损性。该结果如表 14 所示。

10 (表 14)

由表 14 的试验 No.1~12 可以看出，即使是将切削工具用硬质被膜制成多层的场合，只要涂覆了满足本发明条件的被膜，切削试验的磨损宽度为 30μm 以下，显示优良的耐磨损性。

15 (实施例 13)

用上述实施例 3 中得到的硬质被膜覆盖的端铣刀中，对于 No.3、5、8、10、12，制造交替（被处理体一下层—上层一下层—上层…）层压了本发明的被膜和 $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 或 $Ti(C_{0.5}N_{0.5})$ 被膜的物质。层压的被膜的种类与合计层压数如表 15 所示。另外，得到的层压被膜的总膜厚均为 3μm。与上述实施例 4 同样操作，进行切削试验，评价成膜后的被膜的耐磨损性。该结果如表 15 所示。

(表 15)

由表 15 可以看出，即使是将切削工具用硬质被膜制成多层的场合，如 No.5、8、10、12，只要涂覆了满足本发明条件的被膜，比涂覆了未满足本发明条件的被膜的 No.3 的端铣刀的磨损宽度小，耐磨损性优良。

(实施例 14)

使用组成为 Ti: 12at%、Cr: 15at%、Al: 70at%、Si: 3at% 的合金靶，用图 2 所示的 AIP 装置（其中，此时设置 2 个蒸发源 2），对应于被

膜的种类，使电弧电流在 100A~150A、氮气（或者氮气与甲烷的混合）气压在 0Pa（金属膜）~2.66Pa、基板上外加的偏压在 30~150V 的范围内变化，基板温度为 550℃，在超硬合金制正方形端铣刀（直径 10mm，4 刃）上形成表 16 所示的各种金属氮化物、碳化物、碳氮化物或金属膜的层压膜。其它的成膜条件与上述实施例 3 相同。层压的方式是在超硬合金制端铣刀上按照表 16 的被膜 1、接着表 16 的被膜 2 的顺序，以表 16 所示的膜厚交替层压。表 16 所示的层压数表示将（被膜 1+被膜 2）作为 1 个单位时反复进行操作的次数。与上述实施例 4 同样操作，进行切削试验，评价成膜后的被膜的耐磨损性。该结果如表 16 所示。另外，形成的 TiAlCrSiN 被膜中的金属元素的组成比为 Ti: 13at%、Al: 68at%、Cr: 16at%、Si: 3at%。另外，层压的被膜的总膜厚均约为 3μm。

（表 16）

由表 16 的试验 No.1~12 可以看出，即使是将切削工具用硬质被膜制成多层的场合，只要涂覆了满足本发明条件的被膜，切削试验的磨损宽度为 30μm 以下，显示优良的耐磨损性。

（实施例 15）

使用组成为 Ti: 9at%、Cr: 19at%、Al: 72at% 的合金靶，使电弧电流为 100A，基板（被处理体）温度为 500℃，偏压在 50~400V 的范围内变化，使基板（被处理体）相对于接地电位为负数，进行成膜 30 分钟，除此以外，与上述实施例 1 同样操作，在超硬合金制切割刀或超硬合金制正方形端铣刀（10mm 直径，双刃）上成膜。通过 X 射线衍射测定得到的被膜的晶体结构。另外，断裂成膜后的超硬合金制切割刀，用扫描型电子显微镜观察该断面，测定膜厚。而且与上述实施例 2 同样操作，进行切削试验。该结果如表 17 所示。另外，用 EMPA 测定后，发现根据成膜时的偏压不同，在 Ti: 9~11at%、Cr: 19~21at%、Al: 68~71at% 的范围内仅成分组成不同。

（表 17）

由表 17 可以看出, No.2~5 在本发明优选的偏压范围内, 通过使用这种偏压成膜, 能够得到最合适的晶体结构或膜厚。相对于此, No.1 比本发明优选的偏压低, 因此晶体结构成为 B1+Hex 的混合相, 不能得到优良的耐磨损性。另外, No.6 和 7 比本发明优选的偏压高, 形成的膜厚薄。对于进行了切削试验的结果, 也可以看出, 用本发明希望的偏压成膜的被膜, 磨损量小, 切削性优良。

(实施例 16)

使用组成为 Ti: 10at%、Cr: 18at%、Al: 72at% 的合金靶、Ti: 50at%、Al: 50at% 的合金靶或纯 Ti 金属、纯 Cr 金属的靶, 用上述图 2 所示的 AIP 装置, 在超合金切割刀和超合金制球形端铣刀 (直径 10mm, 中心半径 5R, 双刃) 上形成膜厚约 $3\mu\text{m}$ 的 TiAlCrN、TiAlN、TiN 或 CrN 膜。外加于上述基板的偏压, 在 TiAlCrN 成膜时为 150V, 在 TiAlN、TiN 或 CrN 成膜时为 50V, 基板温度在 $550\sim 580^\circ\text{C}$ 的范围, 反应气体 (氮气) 的压力为 2.66Pa, 电弧电流为 150A。其它成膜条件与上述实施例 1 相同。

成膜结束后, 测定得到的被膜的金属成分组成、维克斯硬度和耐磨损性。在下述条件下进行切削试验, 用球形端铣刀尖部的磨损宽度和边缘部的磨损宽度评价耐磨损性。通过 EPMA 测定成分组成, 结果使用合金靶成膜的 TiCrAlN 膜和 TiAlN 膜的成分组成与靶的成分组成有一些差别, 分别得到仅 Al 的量比靶少的 $(\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.22}\text{Al}_{0.68})\text{N}$ 和 $(\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46})\text{N}$ 组成的被膜。另外, 被膜中的金属元素与氮原子的比率, 用原子比所有被膜均在 0.9~1.1 的范围内。

切削试验条件

被切削材料: S55C (布氏 (Brinell) 硬度 220)
 切削速度: 100m/分钟
 进刀速度: 0.05mm/刃
 切口深度: 4.5mm
 周期进给: 0.5mm
 其它: 上切式, 鼓风

切削长度: 30m

(表 18)

由表 18 可以看出, 满足本发明条件的被膜与以往已知的 TiAlN、
5 TiN、CrN 的被膜比较, 上述切削试验中尖部磨损量与边缘部磨损量小,
相对于被切削材料: S55C (HB220), 显示优良的切削特性。

(实施例 17)

研究靶的相对密度和杂质含量对成膜时的放电状态的影响。

10 分别以给定量混合 100 目以下的 Ti 粉末、Cr 粉末和 Al 粉末, 在温
度: 900℃且压力: $8 \times 10^7 \text{Pa}$ 的条件下进行 HIP 处理, 制造表 19 所示各
成分组成的靶。通过 ICP-MS 测定上述靶的成分组成。另外, 为了研
究得到的靶的放电特性, 将成形为外径 254mm、厚度 5mm 的靶安装在
溅射装置上, 通过反应性溅射法在被处理体, 即超硬合金制切割刀上形
15 成膜厚 $3\mu\text{m}$ 的被膜。成膜在使用 N_2 气作为反应气体, 输出功率为 500W
的条件下进行。

用 XPS 测定得到的硬质被膜的成分组成, 在下述条件下进行切削试
验, 评价耐磨损性。另外, 对于成膜时的放电状态, 通过用肉眼观察表
面的放电状况, 同时观察放电电压的监视器进行。该结果如表 19 所示。

20 切削试验条件

被切削材料: SKD61 (HRC50)

端铣刀: 超硬合金制 4 刃

切削速度: 200m/min

切口: 1mm

25 进刀速度: 0.05mm/刃

切削长度: 20m

评价基准

◎: 前面磨损深度低于 $25\mu\text{m}$

○: 前面磨损深度为 $25 \sim 50\mu\text{m}$

30 △: 前面磨损深度为 $50\mu\text{m}$ 以上

放电状态

- 稳定：认为没有放电电压瞬间的上升或放电场所的偏移
- 稍微不稳定：认为有一些放电电压的瞬间上升和放电场所的偏移
- 不稳定：认为放电电压的瞬间上升和放电场所的偏移非常多
- 放电中断：放电停止

5

(表 19)

由表 19 可以看出，由于 No.1~7 满足本发明规定的相对密度，因而放电状态良好，结果靶与成分组成相同，得到发挥优良耐磨损性的被膜。相对于此，No.8~10，靶的相对密度未满足本发明的条件，因此放电状态不稳定，不能继续，结果得到的被膜的成分组成与靶的成分组成差别很大，得到耐磨损性不理想的被膜。

10

(实施例 18)

分别以给定量混合 100 目以下的 Ti 粉末、Cr 粉末、Al 粉末和 Si 粉末，在温度：900℃且压力： 8×10^7 Pa 的条件下进行 HIP 处理，制造表 20 所示各成分组成的靶。通过 ICP-MS 测定上述靶的成分组成。另外，为了研究得到的靶的放电特性，将成形为外径 254mm、厚度 5mm 的靶安装在溅射装置上，通过反应性溅射法在被处理体，即超硬合金制切割刀上形成膜厚约 3μm 的被膜。成膜在使用 N₂ 气作为反应气体，输出功率为 500W 的条件下进行。

20

用 XPS 测定得到的硬质被膜的成分组成，在下述条件下进行切削试验，评价耐磨损性。另外，对于成膜时的放电状态，通过用肉眼观察表面的放电状况，同时观察放电电压的监视器进行。该结果如表 20 所示。

25 切削试验条件

被切削材料：SKD61 (HRC50)

端铣刀：超硬合金制 4 刃

切削速度：200m/min

切口：1mm

30

进刀速度：0.05mm/刃

切削长度: 30m

评价基准

○: 前面磨损深度低于 $20\mu\text{m}$

×: 前面磨损深度为 $20\mu\text{m}$ 以上

5 放电状态

- 稳定 : 认为没有放电电压瞬间的上升或放电场所的偏移
- 稍微不稳定: 认为有一些放电电压的瞬间上升或放电场所的偏移
- 不稳定: 认为放电电压的瞬间上升或放电场所的偏移非常多
- 放电中断: 放电停止

10

(表 20)

由表 20 可以看出, 由于 No.1~7 满足本发明规定的相对密度, 因而放电状态良好, 结果靶与成分组成相同, 得到发挥优良耐磨损性的被膜。相对于此, No.8~10, 靶的相对密度未满足本发明的条件, 因此放电状态不稳定, 不能继续, 结果得到的被膜的成分组成与靶的成分组成差别很大, 得到耐磨损性不理想的被膜。

15

(实施例 19)

分别以给定量混合 100 目以下的 Ti 粉末、100 目以下的 Cr 粉末和 240 目以下的 Al 粉末, 在温度: $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、压力: $8\times 10^7\text{Pa}$ 的条件下进行 HIP 处理, 制造表 21 所示各成分组成的靶。对得到的靶进行刮面或者钎焊铜制背板, 制造底面设有外径 104mm、厚度 2mm 的固定环的靶, 将该靶安装于电弧放电方式离子喷镀装置上, 在被处理体, 即超硬合金制切割刀上形成膜厚 $3\mu\text{m}$ 的被膜。成膜在使用 N_2 气或 N_2 气/ CH_4 气作为反应气体, 被处理体的温度为 500°C , 电弧电流为 100A, 且被处理体的偏压为 150V 的条件下进行。

25

用 ICP-MS 测定靶的成分组成。通过与上述实施例 17 同样的切削试验方法评价得到的被膜的耐磨损性。另外, 通过 XPS 测定得到的被膜的成分组成时, 所有被膜的成分组成在靶的成分组成 $\pm 2\text{at}\%$ 的范围内与靶的成分组成几乎一致。靶中缺陷(空孔)的有无以及空孔大小的测定

30

通过超声波探伤法进行。另外，成膜时的放电状态用与上述实施例 17 同样的方法评价。这些结果如表 21 所示。

〔表 21〕

5 由表 21 可以看出，由于 No.1~4，靶的相对密度和靶中存在的空孔的大小满足本发明规定的条件，因而成膜时的放电状态稳定，得到具有优良耐磨损性的被膜。

10 相对于此，No.5 和 7，靶中存在的空孔的大小未满足本发明的规定，No.9 和 10，靶的相对密度未满足本发明的规定，另外，No.6 和 8 同时未满足本发明规定的靶的相对密度和靶中存在的空孔的大小，因此成膜时放电状态不稳定或中断，不可成膜，或者即使有时得到被膜，耐磨损性也差。

〔实施例 20〕

15 分别以给定量混合 100 目以下的 Ti 粉末、100 目以下的 Cr 粉末、240 目以下的 Al 粉末和 100 目以下的 Si 粉末，在温度：500~900℃、压力： $8 \times 10^7 \text{Pa}$ 的条件下进行 HIP 处理，制造表 22 所示各成分组成的靶。对得到的靶进行刮面或者钎焊铜制背板，制造底面设有外径 104mm、厚度 2mm 的固定环的靶，将该靶安装于电弧放电方式离子喷镀装置上，在被

20 处理体，即超硬合金制切割刀上形成膜厚约 $3\mu\text{m}$ 的被膜。成膜在使用 N_2 气或 N_2/CH_4 气体作为反应气体，被处理体的温度为 500℃，电弧电流为 100A，且被处理体的偏压为 -150V 的条件下进行。

25 用原子吸光分析法测定靶的成分组成。通过与上述实施例 18 同样的切削试验方法评价得到的被膜的耐磨损性。另外，通过 XPS 测定得到的被膜的成分组成时，所有被膜的成分组成在靶的成分组成 $\pm 2\text{at}\%$ 的范围内与靶的成分组成几乎一致。靶中缺陷（空孔）的有无以及空孔大小的测定通过超声波探伤法进行。另外，成膜时的放电状态用与上述实施例 18 同样的方法评价。这些结果如表 22 所示。

30 〔表 22〕

由表 22 可以看出, 由于 No.1~4, 靶的相对密度和靶中存在的空孔的大小满足本发明规定的条件, 因而成膜时的放电状态稳定, 得到具有优良耐磨损性的被膜。

相对于此, No.5 和 7, 靶中存在的空孔的大小未满足本发明的规定, No.9 和 10, 靶的相对密度未满足本发明的规定, 另外, No.6 和 8 同时未满足本发明规定的靶的相对密度和靶中存在的空孔的大小, 因此成膜时放电状态不稳定或中断, 不可成膜, 或者即使有时得到被膜, 耐磨损性也差。

10 (实施例 21)

接着研究靶中杂质(氧、氢、氯、铜和镁)的含量对成膜时的放电状态的影响。

通过与上述实施例 19 同样的方法制造表 23 所示的各成分组成的靶。得到的靶的相对密度均在 99%以上, 不存在 0.3mm 以上的空孔和连续的缺陷。使用得到的靶, 只使用 N_2 气作为反应气体, 除此以外, 在与上述实施例 19 相同的条件下成膜。用原子吸光法测定靶中杂质的含量。另外, 成膜时的放电状态通过与上述实施例 17 同样操作进行评价。这些结果如表 23 所示。

20 (表 23)

由表 23 可以看出, 由于 No.1、3~9、16 和 17, 氧、氢、氯、铜和镁所有杂质的含量满足本发明的条件, 因而放电状态良好。相对于此, No.2、10 和 11 中氧的含量, No.12 中氢的含量, No.13 中氯的含量, No.14 中铜的含量, No.15 中镁的含量, No.18 中氧和镁的含量, No.19 中氯、铜和镁的含量超出了本发明优选的规定范围。结果可以看出, 为了使成膜时的放电状态良好, 有效地得到本发明的切削工具用硬质被膜, 优选使靶中杂质(氧、氢、氯、铜和镁)的含量在本发明规定的范围内。

(实施例 22)

30 接着研究靶中杂质(氧、氢、氯、铜和镁)的含量对成膜时的放电

状态的影响。

通过与实施例 18 同样的方法制造表 24 所示的各成分组成的靶。得到的靶的相对密度均在 99% 以上，不存在 0.3mm 以上的空孔和连续的缺陷。使用得到的靶，在与实施例 18 相同的条件下进行成膜。用原子
5 吸光分析法测定靶中杂质的含量。另外，成膜时的放电状态通过与实施例 18 同样的方法评价。这些结果如表 24 所示。

(表 24)

由表 24 可以看出，由于 No.1、3~9、16 和 17，氧、氢、氯、铜和
10 镁所有杂质的含量满足本发明的条件，因而放电状态良好。相对于此，No.2、10、11 中氧的含量，No.12 中氢的含量，No.13 中氯的含量，No.14 中铜的含量，No.15 中镁的含量，No.18 中氧和镁的含量，No.19 中氯、铜和镁的含量超出了本发明优选的规定范围。结果可以看出，为了使成膜时的放电状态良好，有效地得到本发明的切削工具用硬质被膜，优选
15 使靶中杂质（氧、氢、氯、铜和镁）的含量在本发明规定的范围内。

本发明按照上述方式构成，通过如本发明所述控制 Ti、Al、Cr、Si 和 B 的成分组成，能够得到耐磨损性比以往的切削工具用硬质被膜优良的硬质被膜。通过实现这样的硬质被膜，能够供给长寿命的切削工具，
20 它可用于高速切削或淬火钢等高硬度钢的切削。

表 2

实验No.	磨损宽度(μm)
1	38
4	32
7	24
11	26
16	33
18	59
19	55
22	48
24	73
27	52

表 1

实验 No.	被膜中的金属成分组成(原子比)			维克斯硬度	氧化起始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	晶体结构 [*]	式(4)的值
	Ti	Cr	Al				
1	0.27	0.07	0.66	3090	850	B1	1
2	0.21	0.08	0.71	3010	880	B1+Hex	0.93
3	0.19	0.07	0.74	2960	900	B1+Hex	0.81
4	0.09	0.15	0.76	2950	920	B1+Hex	0.86
5	0.02	0.19	0.79	2900	960	B1+Hex	0.82
6	0.18	0.12	0.70	3300	880	B1	1
7	0.09	0.19	0.72	3500	910	B1	1
8	0.04	0.21	0.75	3300	940	B1	1
9	0.28	0.12	0.60	3080	850	B1	1
10	0.18	0.20	0.62	3200	870	B1	1
11	0.11	0.22	0.67	3340	890	B1	1
12	0.10	0.28	0.62	3130	870	B1	1
13	0.04	0.28	0.68	3210	910	B1	1
14	0.04	0.33	0.63	3110	880	B1	1
15	0.17	0.25	0.58	3050	860	B1	1
16	0.10	0.34	0.56	3020	860	B1	1
17	0.04	0.38	0.58	3030	870	B1	1
18	0.32	0.10	0.58	2870	830	B1	1
19	0.22	0.26	0.52	2920	830	B1	1
20	0.04	0.43	0.53	2820	840	B1	1
21	0.44	0	0.56	2700	800	B1	1
22	0.40	0	0.60	3050	820	B1	1
23	0.25	0	0.75	2700	850	B1	1
24	0.17	0.05	0.78	2300	900	B1+Hex	0.55
25	0.10	0.10	0.80	2200	930	B1+Hex	0.35
26	0.03	0.17	0.80	2500	960	B1+Hex	0.75
27	0	0.25	0.75	2650	950	B1	1

* B1 表示岩盐结构、Hex 表示 ZnS 型结构

表3

实验No.	组成 (原子比)						维克斯硬度	氧化起始温度 (°C)	晶体结构※	式(4)的值
	Ti	Cr	Al	Si	C	N				
1	0.73	0	0.25	0.02	0.00	1.00	2500	700	B1	1
2	0.37	0.20	0.40	0.03	0.00	1.00	2600	750	B1	1
3	0.02	0.10	0.85	0.03	0.00	1.00	2000	1100	B1+Hex	0.1
4	0.05	0.10	0.70	0.15	0.00	1.00	2200	1050	B1+Hex	0.1
5	0.10	0.18	0.72	0.00	0.00	1.00	2900	950	B1	1
6	0.12	0.15	0.70	0.03	0.60	0.40	3000	750	B1	1
7	0.30	0.18	0.50	0.02	0.00	1.00	2950	950	B1	1
8	0.11	0.15	0.71	0.03	0.00	1.00	3300	1150	B1	1
9	0.04	0.20	0.70	0.06	0.00	1.00	3050	1100	B1	1
10	0.13	0.15	0.70	0.02	0.00	1.00	3200	1150	B1	1
11	0.18	0.08	0.71	0.03	0.00	1.00	3100	1100	B1	1
12	0.18	0.08	0.71	0.03	0.20	0.80	3100	1050	B1	1
13	0.18	0.08	0.71	0.03	0.40	0.60	3020	1020	B1	1
14	0.08	0.25	0.65	0.02	0.00	1.00	3050	1050	B1	1
15	0.07	0.30	0.60	0.03	0.00	1.00	3000	1000	B1	1
16	0.20	0.13	0.65	0.02	0.00	1.00	3030	980	B1	1
17	0.25	0.12	0.60	0.03	0.00	1.00	3000	970	B1	1

※ B1表示岩盐结构、Hex表示 ZnS型结构

01.12.27

表4

实验No.	磨损宽度(μm)
3	35
5	25
8	15
10	13
12	17
15	20
16	19

表5

实验No.	膜厚(μm)	磨损宽度(μm)
1	0.9	30
2	2	24
3	4	25
4	10	20
5	18	20
6	0.3	55
7	21	将被切削材料切削了 15m时, 刀尖损坏

表6

实验No.	被膜组成(原子比)					磨损宽度(μm)	氧化起始温度($^{\circ}\text{C}$)
	Ti	Al	Cr	C	N		
1	0.14	0.69	0.17	0.1	0.9	23.0	950
2	0.14	0.69	0.17	0.3	0.7	25.0	930
3	0.14	0.69	0.17	0.4	0.6	28.0	920
4	0.14	0.69	0.17	0.6	0.4	45.0	800

靶: TiAlCr(Ti:Al:Cr=13:72:15)

表7

实验 No.	膜的种类	后面磨损 ($V_b: \mu m$)	后面磨损 ($V_{bmax}: \mu m$)
1	TiAlN	39.6	158
2	TiCrAlN	35.9	44
3	TiCrAlSiN	34.3	42

表8

实验 No.	被膜组成 (原子比)					磨损宽度 (μm)	氧化起始温度 ($^{\circ}C$)
	Ti	Al	Cr	B	N		
1	0.13	0.68	0.16	0.03	1	23	1050
2	0.11	0.7	0.16	0.03	1	25	1050
3	0.11	0.67	0.16	0.06	1	28	1030
4	0.15	0.645	0.2	0.005	1	33	950

表9

实验 No.	(Ti, Cr, Al)(CN) 被膜中的 C, N 的原子比率		(Ti, Cr, Al)(CN) 被膜 以外的 层压被膜	合计层数	I(111)/I(220)	I(200)/I(220)	磨损 宽度 μm
	C	N					
1	0	1	无	1	7.7	4	28
2	0	1	无	1	0.8	3	25
3	0	1	无	1	0.8	0.8	45
4	0.1	0.9	无	1	-	-	28
5	0.25	0.75	无	1	-	-	31
6	0.55	0.45	无	1	-	-	45
7	0.7	0.3	无	1	-	-	57
8	0	1	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	2	-	-	28
9	0	1	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	20	-	-	27

表10

实验 No.	偏压 (V)	基板温度 (°C)	氮气压 (Pa)	式(4) 的值	$I(200)/I(111)$	$I(111)/I(220)$	$I(200)/I(220)$	衍射角度 [*] (°)	半光谱 幅值	硬度	磨损 宽度
1	50	550	2.66	0.87	1.4	2.4	3.4	37.66	0.72	3050	29.8
2	75	550	2.66	1	1.0	3.0	2.9	37.51	0.62	3200	23.5
3	100	550	2.66	1	0.2	9.5	2.1	37.48	0.52	3300	20.1
4	150	550	2.66	1	1.2	9.8	11.8	37.57	0.45	3350	18.7
5	200	550	2.66	1	5.6	2.2	12.4	37.51	0.60	3200	23.5
6	250	550	2.66	1	6.5	2.0	13.3	37.53	0.51	3150	25.4
7	400	550	2.66	被膜薄	—	—	—	—	—	被膜薄	被膜薄
8	150	550	0.3	1	2.1	7.5	16.0	37.55	0.55	2900	38.4
9	150	550	1.33	1	1.8	8.8	15.9	37.57	0.50	3200	23.5
10	150	550	2.66	1	1.2	9.6	11.8	37.57	0.45	3350	18.7
11	150	550	3.99	1	0.8	9.5	7.3	37.55	0.47	3300	20.1
12	150	550	5.2	1	1.1	6.3	6.8	37.59	0.45	3250	21.7
13	150	550	7.8	被膜薄 膜脱落	—	—	—	—	—	被膜薄 膜脱落	被膜薄 膜脱落
14	150	250	2.66	1	—	—	—	—	—	3200	23.5
15	150	450	2.66	1	2.1	6.7	13.7	37.58	—	3300	20.1
16	150	550	2.66	1	1.2	9.6	11.8	37.57	0.45	3300	20.1
17	150	650	2.66	0.96	0.7	11.8	7.7	37.41	0.71	3300	20.1
18	150	850	2.66	0.9	0.5	12.8	6.8	37.30	—	2950	35.3

※: TiAlCr(Ti:Al:Cr=10:72:18)

※ 衍射角度:(111)面的衍射角度

表 12

实验 No.	偏压 (V)	基板温度 (°C)	氮气压 (Pa)	晶体结构	式(4) 的值	$I(200)/I(111)$	$I(111)/I(220)$	$I(200)/I(220)$	衍射角度 (°)	硬度	磨损 宽度
1	50	560	2.66	B+H	0.53	—	—	—	—	2934	29.0
2	75	585	2.66	B+H	0.6	—	—	—	—	3127	21.1
3	100	577	2.66	B	1	0.42	1.24	0.52	37.07	3127	21.1
4	125	600	2.66	B	1	0.47	2.65	1.25	36.98	3210	18.5
5	150	594	2.66	B	1	1.83	2.01	3.68	37.06	3298	16.2
6	200	612	2.66	B+H	0.8	3.17	1.69	5.35	37.03	3127	21.1
7	250	624	2.66	B+H	0.7	3.73	1.72	6.40	37.01	3210	18.5
8	350	650	2.66	B+H	0.75	7.82	0.80	6.22	37.04	3210	18.5
9	450	660	2.66	被膜薄	被膜薄	—	—	—	—	被膜薄	被膜薄
10	150	580	0.3	B+H	0.45	3.25	5.77	18.75	36.92	2950	28.2
11	150	580	1.33	B	1	2.12	5.36	11.36	37.01	3298	16.2
12	150	580	3.99	B	1	1.44	2.38	3.43	37.06	3296	16.2
13	150	580	7.8	被膜薄	被膜薄	—	—	—	—	被膜薄	被膜薄
14	150	250	2.66	被膜脱落	被膜脱落	—	—	—	—	被膜脱落	被膜脱落
15	150	480	2.66	B	1	1.90	1.51	2.86	37.09	3210	18.5
16	150	520	2.66	B	1	0.85	3.02	2.56	37.06	3230	17.9
17	150	660	2.66	B+H	0.8	0.68	3.16	2.14	37.06	3250	17.4
18	150	850	2.66	B+H	0.4	0.64	3.45	2.21	37.02	2950	28.2

靶: TiCrAlSi (Ti:Cr:Al:Si=12:15:70:3)

※ 衍射角度:(111)面的衍射角度

表13

实验 No.	偏压 (V)	基板温度 (°C)	氮气压 (Pa)	被膜组成(原子比)			
				Ti	Cr	Al	Si
1	50	560	2.66	0.127	0.168	0.684	0.021
2	75	585	2.66	0.129	0.171	0.673	0.027
3	100	577	2.66	0.130	0.171	0.667	0.032
4	125	600	2.66	0.136	0.164	0.673	0.027
5	150	594	2.66	0.131	0.158	0.683	0.028
6	200	612	2.66	0.130	0.152	0.680	0.038
7	250	624	2.66	0.133	0.155	0.682	0.030
8	350	650	2.66	0.136	0.154	0.684	0.026
9	450	660	2.66	被膜薄			
10	150	580	0.3	0.125	0.155	0.691	0.029
11	150	580	1.33	0.129	0.159	0.684	0.028
12	150	580	3.99	0.139	0.176	0.658	0.027
13	150	580	7.8	被膜薄			
14	150	250	2.66	被膜脱落			
15	150	480	2.66	0.130	0.169	0.673	0.028
16	150	520	2.66	0.134	0.159	0.681	0.026
17	150	660	2.66	0.133	0.165	0.672	0.030
18	150	850	2.66	0.135	0.174	0.662	0.029

表14

实验No.	被膜1	被膜1膜厚(μm)	被膜2	被膜2膜厚(μm)	层压数	膜损宽度(μm)
1	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.5	TiAlCrN^*	2.5	1	25
2	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.05	TiAlCrN^*	0.05	30	27
3	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.005	TiAlCrN^*	0.005	300	26
4	TiN	0.5	TiAlCrN^*	2.5	1	26
5	TiN	0.05	TiAlCrN^*	0.05	30	28
6	TiN	0.005	TiAlCrN^*	0.005	300	26
7	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	0.01	TiAlCrN^*	3	1	27
8	Ti	0.1	TiAlCrN^*	3	1	25
9	Cr	1	TiAlCrN^*	2	1	26
10	TiAlCrN^*	1.5	$\text{Ti}_{0.08}\text{Al}_{0.74}\text{Cr}_{0.18}\text{N}$	1.5	1	25
11	TiAlCrN^*	0.05	$\text{Ti}_{0.08}\text{Al}_{0.74}\text{Cr}_{0.18}\text{N}$	0.05	30	26
12	TiAlCrN^*	0.005	$\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_{0.15}\text{N}$	0.005	300	25

※TiAlCrN: 使用靶 (Ti:Al:Cr=10:72:18) 形成

表15

实验No.	层压结构(上层/下层)	层压数	磨损宽度(μm)
3	$\text{Ti}_{0.02}\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.85}\text{Si}_{0.03}\text{N} / \text{Ti}(\text{C}_{0.5}\text{N}_{0.5})$	2	32
5	$\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.18}\text{Al}_{0.72}\text{N} / \text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	10	23
8	$\text{Ti}_{0.11}\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{0.03}\text{N} / \text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	2	16
10	$\text{Ti}_{0.13}\text{Cr}_{0.15}\text{Al}_{0.70}\text{Si}_{0.02}\text{N} / \text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	10	15
12	$\text{Ti}_{0.18}\text{Cr}_{0.08}\text{Al}_{0.71}\text{Si}_{0.03}\text{C}_{0.2}\text{N}_{0.8} / \text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	10	18

表16

实验No.	被膜1	被膜1膜厚(μm)	被膜2	被膜2膜厚(μm)	层压数	磨损宽度(μm)
1	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.5	TiAlCrSiN^*	2.5	1	20
2	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.05	TiAlCrSiN^*	0.05	30	21.6
3	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$	0.005	TiAlCrSiN^*	0.005	300	20.8
4	TiN	0.5	TiAlCrSiN^*	2.5	1	20.8
5	TiN	0.05	TiAlCrSiN^*	0.05	30	22.4
6	TiN	0.005	TiAlCrSiN^*	0.005	300	20.8
7	$\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	0.01	TiAlCrSiN^*	3	1	21.6
8	Ti	0.1	TiAlCrSiN^*	3	1	20
9	Cr	1	TiAlCrSiN^*	2	1	20.8
10	TiAlCrSiN^*	1.5	$\text{Ti}_{0.13}\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.02}\text{N}$	1.5	1	20
11	TiAlCrSiN^*	0.05	$\text{Ti}_{0.13}\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.15}\text{Si}_{0.02}\text{N}$	0.05	30	20.8
12	TiAlCrSiN^*	0.005	$\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.74}\text{Cr}_{0.14}\text{Si}_{0.02}\text{N}$	0.005	300	20

※TiAlCrSiN: 使用靶(Ti:Al:Cr:Si=12:70:15:3)形成

表 17

实验 No.	偏压 (V)	膜厚 (μm)	晶体结构	磨损宽度 (μm)
1	50	4.3	B1+Hex	35
2	70	4.1	B1	25
3	150	3.8	B1	20
4	250	3.3	B1	22
5	300	2.5	B1	23
6	350	0.7	B1	29
7	400	几乎不能成膜	不能测定	—

※ B1 表示岩盐结构、Hex 表示 ZnS 型结构

表 18

实验 No.	被膜	偏压 (V)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应气体压力 (Pa)	被膜硬度	尖部磨损宽度 (μm)	边缘部磨损宽度 (μm)
1	TiAlCrN ^{※1}	150	550	2.66	3250	152	48
2	TiAlN ^{※2}	50	550	2.66	2900	320	85
3	TiN	50	550	2.66	2300	188	491
4	CrN	50	550	2.66	1450	370	571

※ 1 靶: Ti:Al:Cr=10:72:18)

※ 2 靶: Ti:Al=50:50)

表19

实验 No.	靶组成(原子比)			相对密度 %	放电状态	被膜组成(原子比)			成膜速度 $\mu\text{m}/\text{小时}$	耐磨 损性
	Ti	Cr	Al			Ti	Cr	Al		
1	0.26	0.06	0.68	99.8	稳定	0.26	0.06	0.68	1.50	◎
2	0.20	0.07	0.73	99.5	稳定	0.20	0.07	0.73	1.61	◎
3	0.18	0.08	0.76	99.2	稳定	0.18	0.06	0.76	1.68	○
4	0.08	0.14	0.78	99.2	稳定	0.08	0.14	0.78	1.72	○
5	0.01	0.18	0.81	99.6	稳定	0.01	0.18	0.81	1.79	○
6	0.17	0.11	0.72	99.7	稳定	0.17	0.11	0.72	1.59	◎
7	0.08	0.18	0.74	99	稳定	0.08	0.18	0.74	1.63	◎
8	0.26	0.06	0.68	94	不稳定	0.24	0.12	0.62	1.50	△
9	0.08	0.14	0.78	92.3	不稳定	0.12	0.16	0.70	1.72	△
10	0.17	0.11	0.72	90.2	放电中断	不可测定			不可测定	不可测定

表20

实验 No.	靶组成(原子比)			相对密度 %	放电状态	被膜组成(原子比)			耐磨 损性
	Ti	Cr	Al			Ti	Cr	Al	
1	0.28	0.18	0.52	99.8	稳定	0.30	0.18	0.50	○
2	0.10	0.15	0.72	99.5	稳定	0.11	0.15	0.71	○
3	0.02	0.20	0.72	99.2	稳定	0.04	0.20	0.70	○
4	0.11	0.15	0.72	99.2	稳定	0.13	0.15	0.70	○
5	0.16	0.08	0.73	99.6	稳定	0.18	0.08	0.71	○
6	0.16	0.08	0.73	99.7	稳定	0.18	0.08	0.71	○
7	0.16	0.08	0.73	99	稳定	0.18	0.08	0.71	○
8	0.10	0.15	0.72	94	不稳定	0.10	0.2	0.65	x
9	0.11	0.15	0.72	92.3	不稳定	0.19	0.25	0.55	x
10	0.16	0.08	0.73	90.2	放电中断	不可测定			不可测定

表21

实验 No.	靶组成(原子比)			相对密度 %	缺陷·空孔的 有无·大小	背板	放电状态	成膜速度 $\mu\text{m}/\text{小时}$	耐磨 损性
	Ti	Cr	Al						
1	0.26	0.06	0.68	99.8	<0.3mm	无	稳定	3.20	◎
2	0.20	0.07	0.73	99.5	<0.3mm	无	稳定	3.44	◎
3	0.18	0.06	0.76	99.2	<0.3mm	无	稳定	3.58	○
4	0.08	0.14	0.78	98.2	<0.3mm	无	稳定	3.67	○
5	0.01	0.18	0.81	96.5	有0.3mm以上的空孔	无	不稳定	3.81	△
6	0.17	0.11	0.72	92.7	有0.3mm以上的空孔	无	放电中断	—	—
7	0.08	0.18	0.74	97.0	有0.3mm以上的空孔	无	微微不稳定	3.48	◎
8	0.26	0.06	0.68	94.1	存在由表面贯通 至里面的空洞	无	放电中断	—	—
9	0.08	0.14	0.78	92.3	<0.3mm	有	不稳定	3.67	△
10	0.17	0.11	0.72	90.2	<0.3mm	有	放电中断	—	不可测定

表22

实验 No.	靶组成(原子比)				相对密度 %	缺陷·空孔的 有无·大小	背板	放电状态	耐磨 损性
	Ti	Cr	Al	Si					
1	0.28	0.18	0.52	0.02	99.8	<0.3mm	无	稳定	○
2	0.10	0.15	0.72	0.03	99.5	<0.3mm	无	稳定	○
3	0.02	0.20	0.72	0.06	99.2	<0.3mm	无	稳定	○
4	0.11	0.15	0.72	0.02	98.2	<0.3mm	无	稳定	○
5	0.28	0.18	0.52	0.02	96.5	有0.3mm以上的空孔	无	不稳定	×
6	0.10	0.15	0.72	0.03	92.7	有0.3mm以上的空孔	无	放电中断	—
7	0.02	0.20	0.72	0.06	97.0	有0.3mm以上的空孔	无	微微不稳定	○
8	0.11	0.15	0.72	0.02	94.1	存在由表面贯通 至里面的空洞	无	放电中断	—
9	0.16	0.08	0.73	0.03	92.3	<0.3mm	有	不稳定	×
10	0.16	0.08	0.73	0.03	90.2	<0.3mm	有	放电中断	不可测定

表23

实验 No.	靶组成 (质量%)								放电状态
	Ti	Cr	Al	O	H	Cl	Cu	Mg	
1	37.48	10.55	51.60	0.28	0.02	0.03	0.03	0.01	稳定
2	29.97	12.39	57.07	0.31	0.03	0.17	0.04	0.02	微微不稳定
3	27.76	11.10	60.89	0.07	0.01	0.14	0.01	0.02	稳定
4	13.18	23.81	62.61	0.22	0.05	0.08	0.03	0.03	稳定
5	2.97	30.66	66.16	0.1	0.03	0.04	0.03	0.01	稳定
6	25.42	18.40	55.69	0.26	0.02	0.15	0.05	0.01	稳定
7	12.76	29.25	57.51	0.28	0.04	0.12	0.02	0.02	稳定
8	5.78	32.93	61.03	0.14	0.04	0.03	0.04	0.01	稳定
9	37.24	17.33	44.95	0.23	0.01	0.19	0.03	0.02	稳定
10	24.00	28.94	46.56	0.33	0.02	0.13	0.01	0.01	稳定
11	15.03	32.64	51.58	0.52	0.03	0.14	0.04	0.02	微微不稳定
12	13.23	40.21	46.20	0.16	0.07	0.1	0.03	0.01	微微不稳定
13	4.76	49.09	45.59	0.24	0.01	0.28	0.01	0.02	微微不稳定
14	5.29	47.34	46.90	0.3	0.03	0.08	0.07	0.01	微微不稳定
15	22.02	35.16	42.33	0.28	0.02	0.13	0.02	0.04	微微不稳定
16	12.72	46.94	40.12	0.1	0.04	0.03	0.03	0.02	稳定
17	5.11	52.68	41.73	0.25	0.01	0.17	0.04	0.01	稳定
18	4.74	48.90	45.40	0.66	0.03	0.18	0.03	0.06	微微不稳定
19	23.95	28.89	46.48	0.27	0.04	0.22	0.08	0.07	微微不稳定

表24

实验 No.	靶组成 (质量%)									放电状态
	Ti	Cr	Al	Si	O	H	Cl	Cu	Mg	
1	35.763	24.957	37.41	1.50	0.28	0.02	0.03	0.03	0.01	稳定
2	14.494	23.601	58.785	2.5496	0.31	0.03	0.17	0.04	0.02	微微不稳定
3	2.9431	31.95	59.682	5.1771	0.07	0.01	0.14	0.01	0.02	稳定
4	15.874	23.497	58.527	1.6923	0.22	0.05	0.08	0.03	0.03	稳定
5	23.632	12.826	60.734	2.5981	0.1	0.03	0.04	0.03	0.01	稳定
6	23.568	12.79	60.563	2.5908	0.26	0.02	0.15	0.05	0.01	稳定
7	23.568	12.792	60.569	2.5911	0.28	0.04	0.12	0.02	0.02	稳定
8	35.803	24.984	37.454	1.4995	0.14	0.04	0.03	0.04	0.01	稳定
9	14.508	23.622	58.838	2.5519	0.23	0.01	0.19	0.03	0.02	稳定
10	2.94	31.868	59.532	5.1641	0.33	0.02	0.13	0.01	0.01	微微不稳定
11	15.82	23.417	58.327	1.6865	0.52	0.03	0.14	0.04	0.02	微微不稳定
12	23.594	12.806	60.64	2.59	0.16	0.07	0.1	0.03	0.01	微微不稳定
13	23.549	12.781	60.521	2.589	0.24	0.01	0.28	0.01	0.02	微微不稳定
14	23.57	12.793	60.58	2.59	0.3	0.03	0.06	0.07	0.01	微微不稳定
15	2.936	31.871	59.538	5.1646	0.28	0.02	0.13	0.02	0.04	微微不稳定
16	15.904	23.542	58.638	1.6955	0.1	0.04	0.03	0.03	0.02	稳定
17	23.568	12.792	60.569	2.5911	0.25	0.01	0.17	0.04	0.01	稳定
18	23.454	12.73	60.28	2.58	0.66	0.03	0.18	0.03	0.06	微微不稳定
19	23.521	12.766	60.448	2.5858	0.27	0.04	0.22	0.08	0.07	微微不稳定

01.12.27

说明书附图

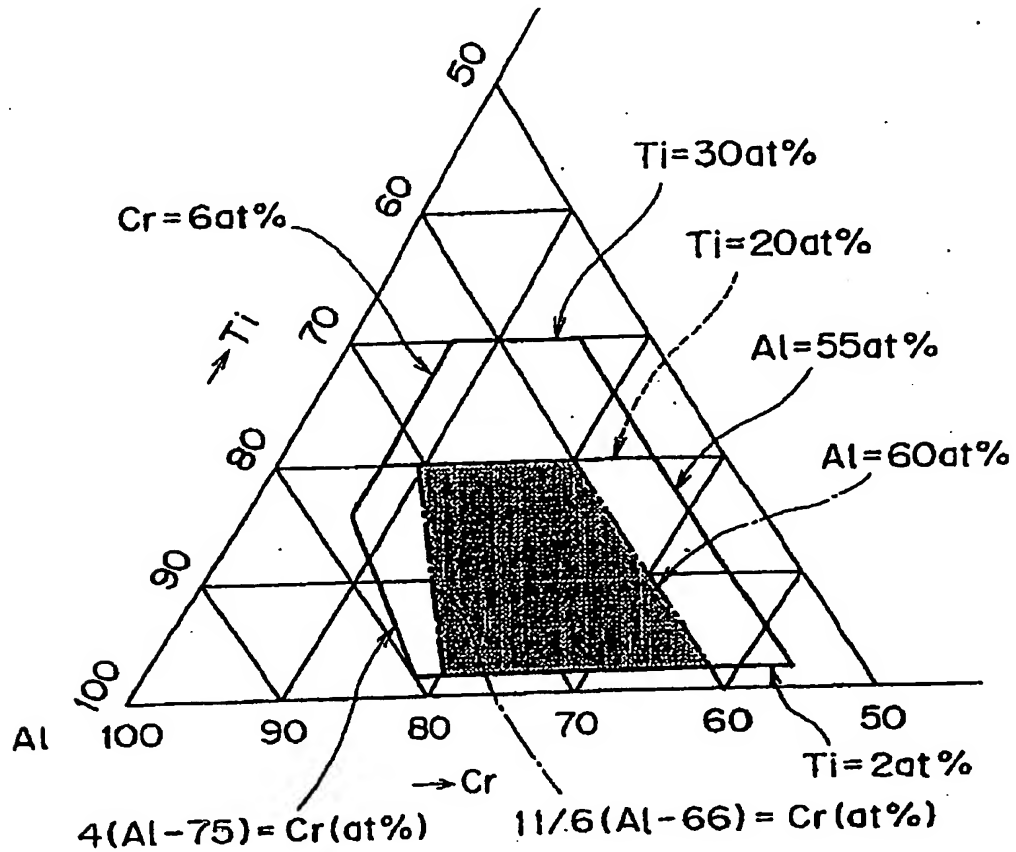


图 1

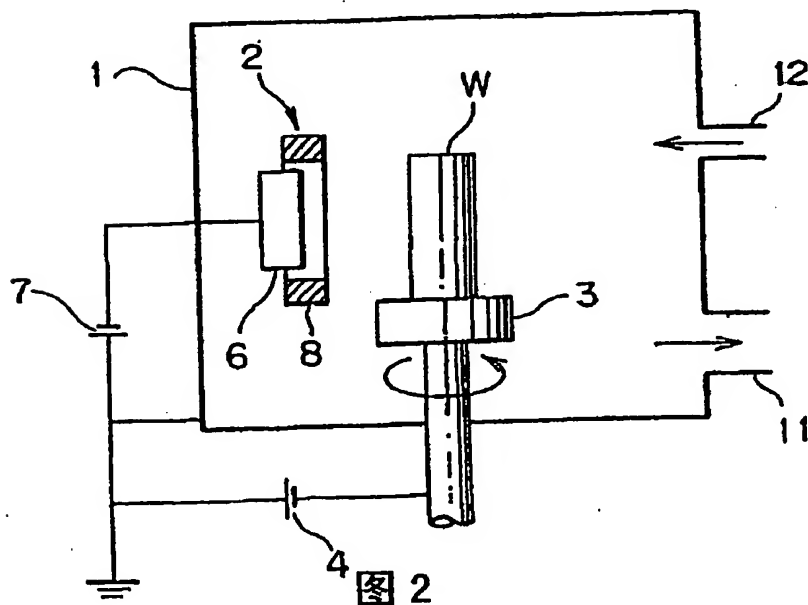


图 2

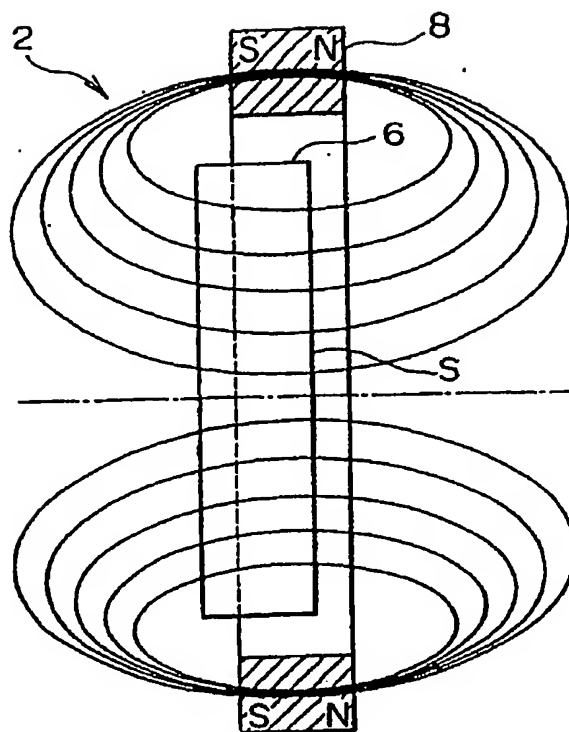


图 3

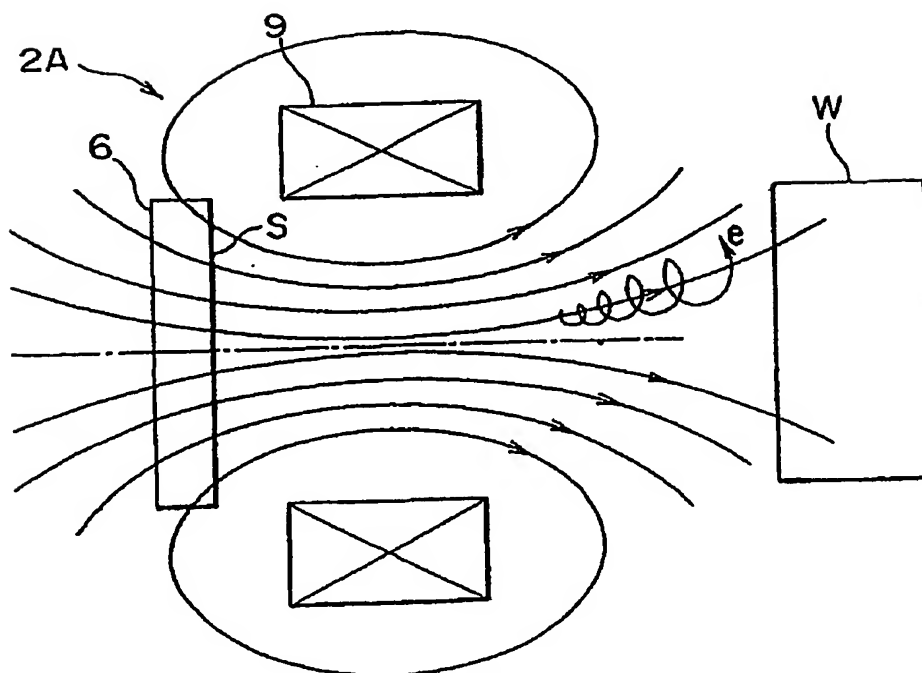


图 4

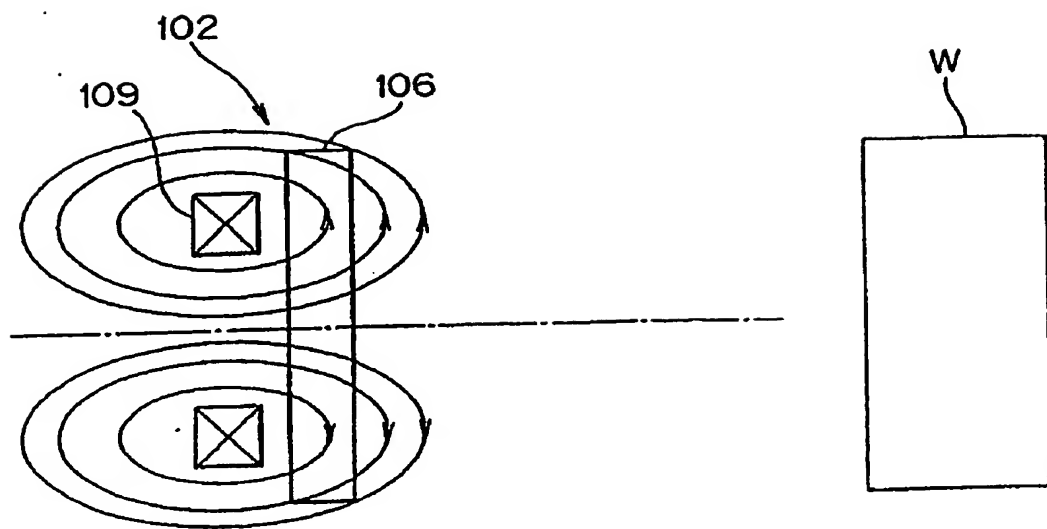


图5

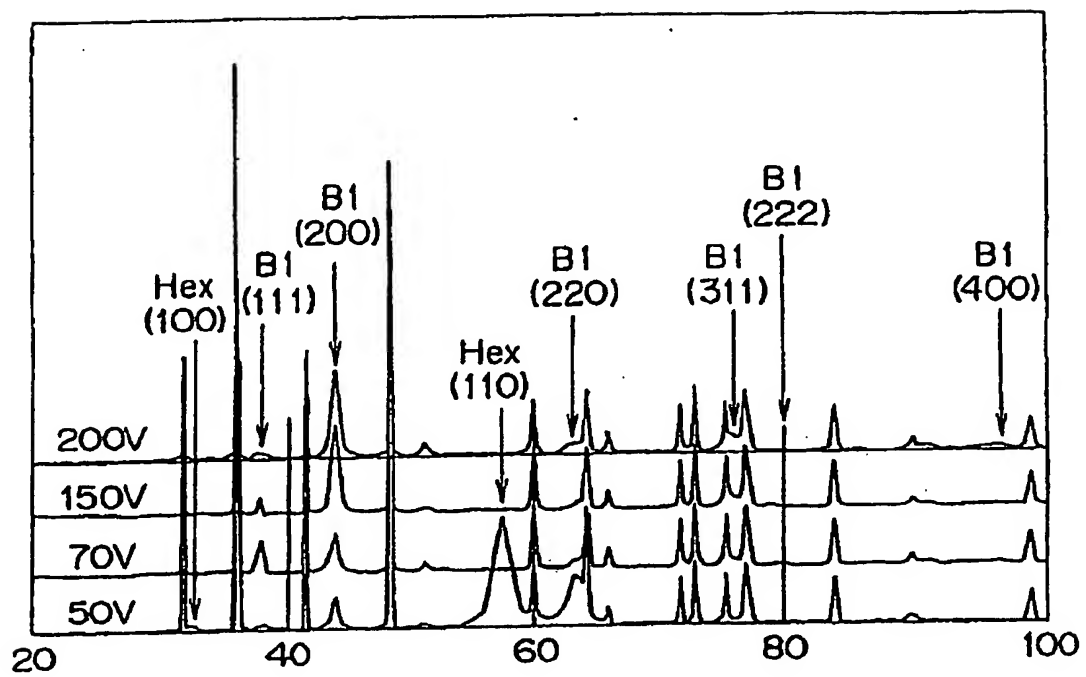


图 6A

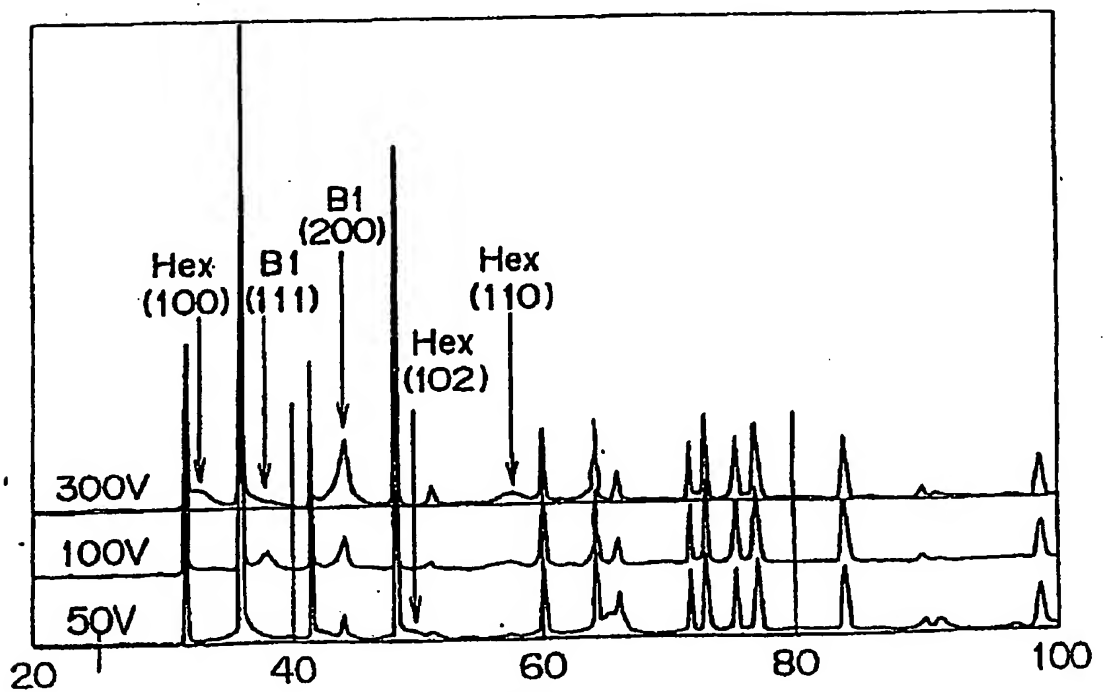


图 6B

01:12:27

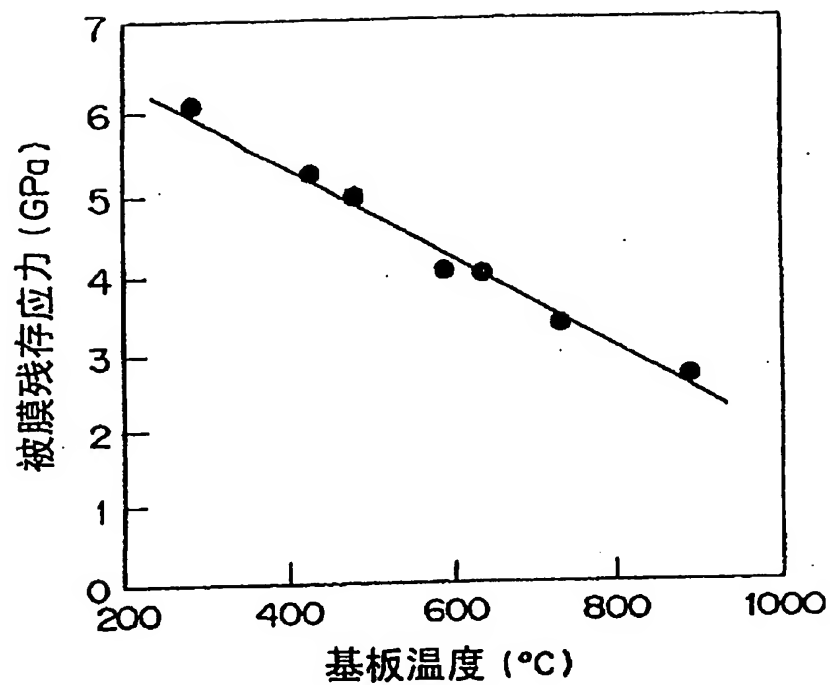


图 7

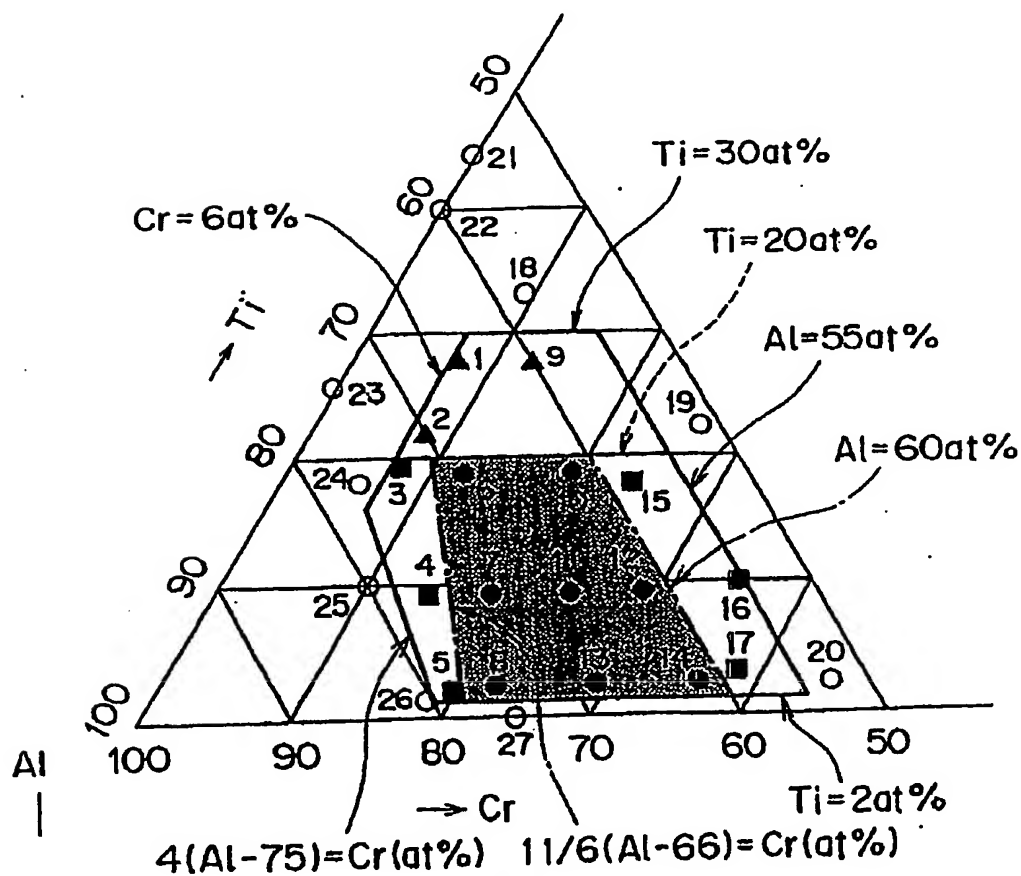


图 8